

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4358505号
(P4358505)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月14日(2009.8.14)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 F 1/1339 (2006.01)

G O 2 F 1/1339 5 O 5

C O 8 G 59/66 (2006.01)

C O 8 G 59/66

C O 9 K 3/10 (2006.01)

C O 9 K 3/10

L

C O 9 K 3/10

R

C O 9 K 3/10

Z

請求項の数 10 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2002-504365 (P2002-504365)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月21日(2001.6.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/005330
 (87) 国際公開番号 W02001/098411
 (87) 国際公開日 平成13年12月27日(2001.12.27)
 審査請求日 平成17年7月5日(2005.7.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-185871 (P2000-185871)
 (32) 優先日 平成12年6月21日(2000.6.21)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100075557
 弁理士 西教 圭一郎
 (74) 代理人 100072235
 弁理士 杉山 毅至
 (74) 代理人 100101638
 弁理士 廣瀬 峰太郎
 (72) 発明者 北村 正
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 近藤 弘
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(1)および(3)~(6)を含む主剤液と、下記(2A)、または下記(2A)と(3)との混合物を含む硬化剤液との2液型エポキシ樹脂組成物であって、

前記主剤液と前記硬化剤液の2液混合物が、以下の(1)~(6)を含むことを特徴とするプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

(1) 一分子中にエポキシ基を質量平均1.7個~6個持ち、かつ10倍質量の40~80の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が2mS/m以下である液状エポキシ樹脂 15~84質量%

(2A) 10倍質量の40~80の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が0.6mS/m以下である、(2A-1) 4官能性メルカプト化合物、または(2A-2) 変性ポリメルカプト誘導体から選ばれた1種または2種以上の混合物を含む硬化剤 10~50質量%

(3) 硬化促進剤 0.01~15質量%

(4) 無機質充填剤 5~50質量%

(5) シランカップリング剤 0.1~5質量%

(6) 0以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が0.01~5μmであるゴム状ポリマー微粒子 1~25質量%

【請求項2】

前記(2A-1) 4官能性メルカプト化合物が、ペンタエリスリトールテトラキス(3

10

20

-メルカプトプロピオネート)であり、かつ前記(2A-2)変性ポリメルカプト誘導体が、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)の活性水素1当量当たりジイソシアナート化合物および/またはそのイソシアナートプレポリマーの活性イソシアナート基の0.01~0.3当量を反応させて得られる変性ポリメルカプト誘導体であることを特徴とする請求項1記載のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項3】

下記(1)~(6)を含む1液型エポキシ樹脂組成物であることを特徴とするプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

(1)一分子中にエポキシ基を質量平均1.7個~6個持ち、かつ10倍質量の40~80の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が2mS/m以下であるエポキシ樹脂 15~84質量%

(2B)10倍質量の40~80の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が0.6mS/m以下である、(2B-1)マイクロカプセル化されたイミダゾール化合物、または(2B-2)脂環式ジアミンのメチルメタクリレート付加体から選ばれた1種または2種以上の混合物を含む硬化剤 10~50質量%

(3)硬化促進剤 0.01~15質量%

(4)無機質充填剤 5~50質量%

(5)シランカップリング剤 0.1~5質量%

(6)0以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が0.01~5μmであるゴム状ポリマー微粒子 1~25質量%

【請求項4】

前記プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が、

(I)該組成物と、該組成物の10倍質量の40~80の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が1mS/m以下であり、
該組成物の硬化体が、

(II)該組成物の厚み100μmの硬化膜を通過する60透湿度が200g/m²・24hrs未満であり、

(III)該組成物硬化体の熱変形温度(Tg)が0~85の範囲にあり、

(IV)該組成物硬化体の室温下の貯蔵弾性率が0.5×10⁴Pa~1×10⁶Paの範囲にあることを特徴とする請求項1~3のいずれか1つに記載のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項5】

前記プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が、

(V)50μm厚みに塗布し、50~85で20分熱処理した後のE型粘度が、50~100において、5~5000Pa・sであることを特徴とする請求項1~3のいずれか1つに記載のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項6】

前記(1)エポキシ樹脂が、(1-1)脂肪族および/または脂環式エポキシ樹脂と(1-2)芳香族エポキシ樹脂との混合組成物であり、前記(1-1)脂肪族および/または脂環式エポキシ樹脂が、高級アルコールモノグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、およびグリセリントリグリシジルエーテルから選ばれた1種または2種以上の混合物であり、かつ前記(1-2)芳香族エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂またはそのアルキレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂またはそのアルキレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、およびビスフェノールAD型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも1種の樹脂、または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1つに記載のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項7】

前記(3)硬化促進剤が、アルキル尿素誘導体、トリスジメチルアミノメチルフェノール塩、および1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7塩から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1つに記載のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項8】

前記アルキル尿素誘導体が、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(o,p-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン、および2,6-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項7記載のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

10

【請求項9】

前記(6)ゴム状ポリマー微粒子が、0.1~1μmの一次粒子径を持ち、かつ架橋性ゴム粒子であることを特徴とする請求項1~8のいずれか1つに記載のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

【請求項10】

前記(4)無機質充填剤の少なくとも一部が、(1)エポキシ樹脂および/または(5)シランカップリング剤とのグラフト体であり、そのグラフト体の繰り返し溶剤洗浄法で求められ質量増加率で表されるグラフト率が、(4)無機質充填剤の100質量部当たり、(1)エポキシ樹脂と(5)シランカップリング剤の総和で1~50質量部であることを特徴とする請求項1~9のいずれか1つに記載のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話の表示パネルとして軽量薄型の液晶表示パネル、すなわちプラスチック製液晶表示セルが広く使用されている。前記プラスチック製液晶表示セルは、透明電極や配向膜を配した透明な一对のプラスチック製基板、および熱硬化性樹脂組成物であるプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物に囲まれた空間に液晶が封入されて形成される。

30

【0003】

前記液晶表示セルの使用環境は厳しくなっており、それに耐えられるほどの耐衝撃性を有し、かつ、取り扱い安全性も高い、高品位なプラスチック製液晶表示セルが望まれている。

【0004】

上述したように、プラスチック製液晶表示セルを使用した製品の需要には著しい伸びがあり、当該分野の生産現場ではより均質で高品質なプラスチック製液晶表示セルを生産すべく、一对のプラスチック製基板の間の熱硬化性樹脂組成物を硬化させ、前記一对の基板を貼り合わせる加熱接着工程の見直しがされている。生産性の点からは、一度に複数の基板を加熱接着させる多段熱プレス接着方式が主に採用されているが、プラスチック製液晶表示セルのより一層の信頼性確保の観点から、一基板毎に加熱接着させる枚葉熱プレス接着方式も採用されている。

40

【0005】

また前記プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物としては、2液型の熱硬化性プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が知られており、たとえば、3官能性メルカプト化合物を含有する硬化剤液と、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルなどを含有する主剤液とからなる2液型シール剤組成物が知られている。これらのシール剤組成物は、プラスチック製液晶表示セル用のシール特性に関する基本的な性能、すなわち常態

50

下での接着シール性、電気絶縁性、液晶非汚染性などは十分有するものの、過酷な環境下、たとえば60～80の高温高湿環境下での水蒸気ガスバリアー性、耐水強度特性などがかなり低い。したがって、高温高湿環境下で長時間使用すると、時間の経過とともにシール剤組成物を通して、プラスチック製液晶表示セル内に水分が進入し、結果として表示ムラや応答速度の低下など、液晶表示セルの機能障害が生ずる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、多段熱プレス接着方式はもとより、枚葉熱プレス接着方式に対応可能で、かつ、高温高湿環境下で信頼性が高いプラスチック製液晶表示セルを製造できる1液型または2液型のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を提供することである。

10

【0007】

より詳しくは、真空枚葉熱プレスまたは剛性枚葉熱プレス接着方式による接着工程で貫通泡や液晶の滲み出しの発生のない確実なシール接着を可能とするとともに、組成物由来の遊離イオン濃度が少なく、硬化体の水蒸気ガスバリアー性、耐水密着信頼性、耐熱接着信頼性、耐衝撃接着性、寸法安定性に優れるプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、下記(1)および(3)～(6)を含む主剤液と、下記(2A)、または下記(2A)と(3)との混合物を含む硬化剤液との2液型エポキシ樹脂組成物であって、前記主剤液と前記硬化剤液の2液混合物が、以下の(1)～(6)を含むことを特徴とするプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物である。

20

(1)一分子中にエポキシ基を質量平均1.7個～6個持ち、かつ10倍質量の40～80の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が2mS/m以下である液状エポキシ樹脂 15～84質量%

(2A)10倍質量の40～80の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が0.6mS/m以下である、(2A-1)4官能性メルカプト化合物、または(2A-2)変性ポリメルカプト誘導体から選ばれた1種または2種以上の混合物を含む硬化剤 10～50質量%

30

(3)硬化促進剤 0.01～15質量%

(4)無機質充填剤 5～50質量%

(5)シランカップリング剤 0.1～5質量%

(6)0以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が0.01～5μmであるゴム状ポリマー微粒子 1～25質量%

【0009】

好ましくは、前記(2A-1)4官能性メルカプト化合物が、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)であり、かつ前記(2A-2)変性ポリメルカプト誘導体が、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)の活性水素1当量当たりジイソシアナート化合物および/またはそのイソシアナートプレポリマーの活性イソシアナート基の0.01～0.3当量を反応させて得られる変性ポリメルカプト誘導体である。

40

【0010】

本発明に従えば、前記(1)～(6)の成分を前記割合で配合するので、前記(I)～(V)の特性を有するプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が得られる。

【0011】

また本発明は、下記(1)～(6)を含む1液型エポキシ樹脂組成物であることを特徴とするプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物である。

(1)一分子中にエポキシ基を質量平均1.7個～6個持ち、かつ10倍質量の40～80の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が2mS/m以下で

50

あるエポキシ樹脂 15 ~ 84 質量%

(2B) 10 倍質量の 40 ~ 80 の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が 0.6 mS/m 以下である、(2B-1) マイクロカプセル化されたイミダゾール化合物、または (2B-2) 脂環式ジアミンのメチルメタクリレート付加体から選ばれた 1 種または 2 種以上の混合物を含む硬化剤 10 ~ 50 質量%

(3) 硬化促進剤 0.01 ~ 15 質量%

(4) 無機質充填剤 5 ~ 50 質量%

(5) シランカップリング剤 0.1 ~ 5 質量%

(6) 0 以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が 0.01 ~ 5 μm であるゴム状ポリマー微粒子 1 ~ 25 質量%

10

【0012】

本発明に従えば、前記(1) ~ (6)の成分を前記割合で含まれているので、前記(I) ~ (V)の特性を有するプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が得られる。

【0013】

また本発明は、前記プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が、

(I) 該組成物と、該組成物の 10 倍質量の 40 ~ 80 の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が 1 mS/m 以下であり、
該組成物の硬化体が、

(II) 該組成物の厚み 100 μm の硬化膜を通過する 60 透湿度が 200 g/m²・24 hrs 未満であり、

20

(III) 該組成物硬化体の熱変形温度(T_g)が 0 ~ 85 の範囲にあり、

(IV) 該組成物硬化体の室温下の貯蔵弾性率が 0.5 × 10⁴ Pa ~ 1 × 10⁶ Pa の範囲にあることを特徴とする。

【0014】

本発明に従えば、前記(I) ~ (IV)の特性を有するので、組成物から発生する電気伝導性イオンが少なく、組成物の硬化体は透湿性が低い。

【0015】

また本発明は、前記プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が、

(V) 50 μm 厚みに塗布し、50 ~ 85 で 20 分熱処理した後の E 型粘度が、50 ~ 100 において、5 ~ 5000 Pa・s であることを特徴とする。

30

【0016】

本発明に従えば、前記(V)の特性を有するので、熱プレス時に貫通泡が発生しにくい。

【0017】

本発明は、前記(1)エポキシ樹脂が、(1-1)脂肪族および/または脂環式エポキシ樹脂と(1-2)芳香族エポキシ樹脂との混合組成物であり、前記(1-1)脂肪族および/または脂環式エポキシ樹脂が、高級アルコールモノグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、およびグリセリントリグリシジルエーテルから選ばれた 1 種または 2 種以上の混合物であり、かつ前記(1-2)芳香族エポキシ樹脂が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂またはそのアルキレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂またはそのアルキレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、およびビスフェノール AD 型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂、または 2 種以上の混合物であることを特徴とする。

40

【0018】

本発明に従えば、エポキシ樹脂(1)に、上記エポキシ樹脂を用いるので、よりシール信頼性の高いプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を得られる。

【0019】

また本発明は、前記(3)硬化促進剤が、アルキル尿素誘導体、トリスジメチルアミノ

50

メチルフェノール塩、および 1, 8 - ジアザビシクロ (5 , 4 , 0) ウンデセン - 7 塩から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

本発明に従えば、硬化促進剤 (3) に、上記物質を用いるので、よりシール信頼性の高いプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を得られる。

【 0 0 2 1 】

また本発明は、前記アルキル尿素誘導体が、3 - (p - クロロフェニル) - 1, 1 - ジメチル尿素、3 - (o , p - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジメチル尿素、2, 4 - [ビス (1, 1 - ジメチル尿素)] トルエン、および 2, 6 - [ビス (1, 1 - ジメチル尿素)] トルエンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする。

10

【 0 0 2 2 】

本発明に従えば、前記アルキル尿素誘導体に、上記物質を用いるので、よりシール信頼性の高いプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を得られる。

【 0 0 2 3 】

また本発明は、前記 (6) ゴム状ポリマー微粒子が、0.1 ~ 1 μ m の一次粒子径を持ち、かつ架橋性ゴム粒子であることを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

本発明に従えば、ゴム状ポリマー微粒子 (6) が 0.1 ~ 1 μ m の一次粒子径を持ち、かつ架橋性ゴム粒子であるので、接着耐久信頼性および耐熱剛性を得られる。

【 0 0 2 5 】

20

また本発明は、前記 (4) 無機質充填剤の少なくとも一部が、(1) エポキシ樹脂および/または (5) シランカップリング剤とのグラフト体であり、そのグラフト体の繰り返し溶剤洗浄法で求められ質量増加率で表されるグラフト率が、(4) 無機質充填剤の 100 質量部当たり、(1) エポキシ樹脂と (5) シランカップリング剤の総和で 1 ~ 50 質量部であることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

本発明に従えば、無機質充填剤 (4) として、上記物質を用いるので、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の流動性を確保でき、スクリーン印刷またはディスペンサー塗布の作業性が向上する。

【 発明の効果 】

30

【 0 0 2 7 】

以上より本発明によれば、

イ．組成物の貯蔵安定性ならびに塗布作業性が良好で、

ロ．プレキュア後の仮接着性が高く、

ハ．多段熱プレスや枚葉プレス加熱接着方式に適合すると共に、非滲み出し性、非貫通泡性、シールラインの直線性、正確なギャップ幅制御性が優れ、

ニ．組成物から移行する電気伝導性イオンが低く抑えられており、

ホ．その硬化体は低弾性でフィルム接着追従性に富み、

ヘ．その硬化体は低吸水性に富み、

ト．その硬化体は 60 低透湿性に優れている。

40

チ．よって、シール剤として高温時の接着耐久性を有し、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を用いて製造されたプラスチック製液晶表示セルは、高温多湿環境下で長時間、高い表示安定性を有する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 8 】

本発明とこれらの目的とそれ以外の目的と、特色と利点とは、下記の詳細な説明と図面とから一層明確になるであろう。

【 図 1 】 本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が適用されるプラスチック製液晶表示セルの製造方法のフローチャートである。

【 発明を実施するための形態 】

50

【0029】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物は、エポキシ樹脂組成物であって、以下の(I)～(IV)の機能性が同時に確保されている。

(I) 該組成物と、該組成物の10倍質量の40～80の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が1mS/m以下であること。

(II) 該組成物の厚み100μmの硬化膜を通過する60透湿度が200g/m²・24hrs未満であること。

(III) 該組成物の硬化体の熱変形温度(Tg)が0～85の範囲にあること。

(IV) 該組成物の硬化体の室温下の貯蔵弾性率が0.5×10⁴Pa～1×10⁶Paの範囲にあること。

10

【0030】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物においては、特定されたエポキシ樹脂の硬化剤として、4官能性メルカプト化合物やそのプレポリマーを使用することと同時に、アルキル尿素誘導体などの硬化促進剤、ゴム状ポリマー微粒子、無機質充填剤、シランカップリング剤、必要に応じてさらに、高軟化点ポリマー微粒子、ワックスなどを適宜含有させることにより、特にこれまで達し得なかった熱硬化性の液晶表示セルシール剤用組成物やその硬化体に関わる性質である、前記(I)～(IV)を同時に満足し、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の高機能化が可能となったのである。

【0031】

ところで、前記(I)～(IV)に示す性質は、エポキシ樹脂、硬化剤、アルキル尿素誘導体などの硬化促進剤、必要に応じてさらに無機質充填剤、ゴム状ポリマー微粒子の量比を代えてそれぞれ達成することによい。これらの特性について以下に詳しく述べる。

20

【0032】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では、該組成物の10倍質量の40～80純水とを混和抽出させてなる水溶液のイオン伝導度で表し、そのイオン伝導度を1mS/m以下とする事が好ましい。そうすることで得られる液晶表示セルの長期間表示機能性の保持が確保できる。より好ましくは0.2mS/m以下である。

【0033】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の硬化膜100μm厚みの硬化膜を通過する60、95%相対湿度環境下、24時間の水蒸気透過量で表される60透湿度が200g/m²・24hrs未満であることが好ましい。そうすることで得られる液晶表示セルの早期の表示ムラや応答速度の低下を抑制できる。より好ましくは60透湿度特性が150g/m²・24hrs未満、さらに好ましくは100g/m²・24hrs未満である。

30

【0034】

ここで、該厚み100μmの硬化膜当たりの透湿度(X)は下記の換算式より求められる。

$$\text{透湿度}(X) = \text{実測透湿度} \times [\text{検体のフィルム膜厚}(\mu\text{m}) / 100]$$

【0035】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物硬化体のTMA(Thermomechanical analysis)より求められた熱変形温度(Tg)は0以上とすることが好ましい。そうすることで得られる液晶表示セルの長期間の表示信頼限界温度の向上が図れるからである。また85以下とすることが好ましく、そうすることで得られる液晶表示セルの耐衝撃性ならびに耐熱接着信頼性がそれぞれ確保できる。より好ましくは20～85の範囲である。

40

【0036】

また、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の硬化体自体の室温下の貯蔵弾性率は、0.5×10⁴Pa～1×10⁶Paの範囲が好ましい。そうすることで得られるプラスチック製液晶表示セルの製造歩留りが高くなるからである。より好ましくは0.8×10⁴Pa～0.9×10⁶Paの範囲、さらに好ましくは1×10⁴Pa～0.8×

50

10^6 Pa の範囲である。

【0037】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では、前記(I)～(IV)と、さらに下記(V)を同時に確保された組成物であることがより好ましい。(V)に示す性質とは、50 μ m厚みに塗布した際の50 ～ 85 で20分熱処理(以下、Bステージ化ともいう)後の組成物のE型粘度計で測定したE型粘度が、50 ～ 100 において5 ～ 5000 Pa・sの範囲とすることである。5 Pa・sを上回ることによって、多段熱プレスまたは枚葉熱プレス方式による加熱圧縮接着時の貫通泡の発生が効果的に回避抑止できるからである。また、5000 Pa・s以下であれば、多段熱プレスまたは枚葉熱プレス方式による加熱圧縮接着時に、所望のギャップコントロールができるので好ましい。好ましくは5 ～ 3000 Pa・sの範囲、より好ましくは5 ～ 1000 Pa・sの範囲である。

10

【0038】

前記のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の性質として、T_g、弾性率、透湿度などの性質は、エポキシ樹脂、硬化剤、アルキル尿素誘導体からなる硬化促進剤、必要に応じてさらに無機質充填剤、ゴム状ポリマー微粒子の量比をかえてそれぞれの性質を有するようにすればよい。

【0039】

T_gは、エポキシ樹脂の種類とその量比ならびに硬化剤の種類とその量比、硬化条件などに強く依存する。弾性率は、エポキシ樹脂の種類とその量比ならびに硬化剤の種類とその量比、ゴムの量比、硬化条件などに強く依存する。透湿度は、無機質充填剤の量比ならびに硬化条件などに強く依存する。したがって、それぞれ好ましい範囲となる様に量比や硬化条件を選定または決定することによって上記性質を有するようにすればよい。

20

【0040】

なお、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物とは、前記特性を満足するために、好ましくはエポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し、4官能性メルカプト化合物の活性メルカプト基または活性水酸基および/またはそのエステル変性基の0.5～1.2当量の範囲、好ましくは0.7～1.1当量の範囲、より好ましくは0.85～1当量の範囲となる様に配合し、かつ硬化促進剤であるアルキル尿素誘導体を0.1～20質量%の範囲で、より好ましくは0.1～10質量%の範囲で含有させてなるエポキシ樹脂組成物とすることがよい。

30

【0041】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物のより好ましい態様として、2液型のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では、

(1)一分子中にエポキシ基を質量平均1.7個～6個持ち、かつ10倍質量の40～80の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が2 mS/m以下である液状エポキシ樹脂 15～84質量%

(2A)10倍質量の40～80の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が0.6 mS/m以下である(2A-1)4官能性メルカプト化合物、または(2A-2)変性ポリメルカプト誘導体から選ばれた1種または混合物からなる硬化剤 10～50質量%

40

(3)硬化促進剤 0.01～15質量%

(4)無機質充填剤 5～50質量%

(5)シランカップリング剤 0.1～5質量%

(6)0以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が0.01～5 μ mであるゴム状ポリマー微粒子 1～25質量%とを含有してなるエポキシ樹脂樹脂組成物である。ここで、一次粒子とは、機械的にそれ以上分離できない粒子のことである。

【0042】

また1液型のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では、

(1)一分子中にエポキシ基を質量平均1.7個～6個持ち、かつ10倍質量の40

50

～ 80 の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が 2 mS/m 以下であるエポキシ樹脂 15～84 質量%

(2B) 10 倍質量の 40 ～ 80 の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が 0.6 mS/m 以下である (2B-1) マイクロカプセル化されたイミダゾール化合物、または (2B-2) 脂環式ジアミンのメチルメタクリレート付加体から選ばれた 1 種または 2 種以上からなる硬化剤 10～50 質量%

(3) 硬化促進剤 0.01～15 質量%

(4) 無機質充填剤 5～50 質量%

(5) シランカップリング剤 0.1～5 質量%

(6) 0 以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であるゴム状ポリマー微粒子 1～25 質量%

とを含有してなるエポキシ樹脂組成物である。

【0043】

さらに、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では、必要に応じて、(7) 50 以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子 (以下、高軟化点ポリマー微粒子という)、(8) ワックス、(9) ギャップ出しコントロール剤、(10) 導電性ビーズ、(11) 溶剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤、その他添加剤などを適宜含有させてもよい。

【0044】

以下、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の構成成分について説明する。

【0045】

[(1) エポキシ樹脂]

本発明の組成物の成分であるエポキシ樹脂 (1) としては、単官能性エポキシ樹脂、多官能性エポキシ樹脂などが挙げられる。具体的には、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂などが挙げられ、それらを単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0046】

前記エポキシ樹脂 (1) として、エポキシ樹脂 1 分子中にエポキシ基を質量平均 1.7 個以上、好ましくは 1.9 個以上、より好ましくは 2.0 個以上 6 個以下有するエポキシ樹脂を用いることが好ましい。エポキシ樹脂 (1) が、エポキシ樹脂 1 分子中にエポキシ基を質量平均 1.7 個以上 6 個以下有することにより、本発明の組成物において良好な耐水性および耐熱性を得られる。

【0047】

前記エポキシ樹脂 (1) は、10 倍質量の 40 ～ 80 の純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が 10 mS/m 以下、好ましくは 5 mS/m 以下、より好ましくは 2 mS/m 以下、さらに好ましくは測定限界以下とする。イオン伝導度を 10 mS/m 以下とすることで、本発明の組成物の硬化体が液晶と接触した場合、該硬化体から液晶相への遊離イオンの移行が阻止できる。異なる種類のエポキシ樹脂の混合物を用いる場合には、その混合物中の遊離イオンの含有量の総和の指標として、前記の要件を満たせばよい。

【0048】

前記エポキシ樹脂 (1) の組成物での含有量としては、15～84 質量%である。

前記エポキシ樹脂 (1) は、煮沸水で 24 時間抽出して得た水溶液中の塩素イオン濃度より換算して求めたエポキシ樹脂中の加水分解性塩素濃度が 300 ppm 以下、好ましくは 100 ppm 以下、より好ましくは 50 ppm 以下、さらに好ましくは検出限度以内である。加水分解性塩素濃度を 300 ppm 以下とすることで、本発明の組成物の硬化体が液晶と接触した場合、該硬化体から液晶相への遊離イオンの移行が阻止できる。

【0049】

10

20

30

40

50

前記エポキシ樹脂(1)は、室温(25)で液体であるエポキシ樹脂と、室温で固体であるエポキシ樹脂との混合物であることが好ましい。また、その混合物は、-10～50で液体であることが好ましい。

【0050】

前記エポキシ樹脂(1)の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCという)によって求められたポリスチレン換算質量平均分子量としては、7000以下が好ましく、より好ましくは150～5000、さらに好ましくは350～3500の範囲である。前記ポリスチレン換算質量平均分子量が7000以下であれば、本発明の組成物のBステージ化後のE型粘度値を1000Pa・s以下とすることができ、枚葉型熱プレスによる加熱接着方式に適する。また、前記ポリスチレン換算質量平均分子量が150以上であれば、本発明の組成物の硬化体のTg適性、すなわち最適な熱変形温度(Tg)と、Bステージ化適性、すなわち最適なBステージ化後のE型粘度値を得ることができる。

10

【0051】

また、エポキシ樹脂(1)としては、脱加水分解性塩素低減化、脱遊離性イオンなどを主目的とする公知の精製方法により、上述した要件を満たすように精製または高純度化させたものを使用してもよい。前記精製方法としては、水洗浄・溶剤抽出精製法、限外濾過法、蒸留精製法などが挙げられる。

【0052】

本発明の組成物中に存在するエポキシ樹脂(1)の種類および量を知る方法としては、溶剤抽出して、この抽出液をGPCで分取定量するとともに、各フラクション毎のNMR(核磁気共鳴スペクトル)などで特定・同定し定量する方法が一般的である。また、本発明の組成物の硬化体中に存在するエポキシ樹脂(1)の種類および量を知る方法としては、赤外吸収スペクトル法、熱分解・クロマトグラフィー分取法、湿式分解・クロマトグラフィー分取法、熱分解ガスクロマトグラフィー法、熱分解・マススペクトル法、固体NMR法などが挙げられる。

20

【0053】

<単官能性エポキシ樹脂>

前記単官能性エポキシ樹脂としては、脂肪族モノグリシジルエーテル化合物、脂環式モノグリシジルエーテル化合物、芳香族モノグリシジルエーテル化合物、脂肪族モノグリシジレステル化合物、芳香族モノグリシジレステル化合物、脂環式モノグリシジレステル化合物、窒素元素含有モノグリシジルエーテル化合物、モノグリシジルプロピルポリシロキサン化合物、モノグリシジルアルカンなどが挙げられる。また、これら以外の単官能性エポキシ樹脂を用いてもよい。

30

【0054】

(脂肪族モノグリシジルエーテル化合物)

前記脂肪族モノグリシジルエーテル化合物としては、炭素数が1～6のアルキル基またはアルケニル基を有するポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物、脂肪族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物などが挙げられる。

40

【0055】

炭素数が1～6のアルキル基またはアルケニル基を有する前記ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジピロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリピロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリピロピレングリコールモノアルキルエーテルなどが挙げられる。

【0056】

脂肪族アルコール類としては、n-ブタノール、イソブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ジメチロールプロパンモノアルキルエーテル、メチロー

50

ルプロパンジアルキルエーテル、グリセリンジアルキルエーテル、ジメチロールプロパンモノアルキルエステル、メチロールプロパンジアルキルエステル、グリセリンジアルキルエステルなどが挙げられる。

【0057】

(脂環式モノグリシジルエーテル化合物)

脂環式モノグリシジルエーテルとしては、炭素数が6～9の飽和型環式アルカン基を有する脂環式アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂環式モノグリシジルエーテル化合物などが挙げられる。また、前記脂環式アルコール類としては、シクロヘキサノールなどが挙げられる。

【0058】

(芳香族モノグリシジルエーテル化合物)

芳香族モノグリシジルエーテル化合物としては、芳香族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族モノグリシジルエーテル化合物などが挙げられる。また、前記芳香族アルコール類としては、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、ベンジルアルコール、t-ブチルフェノール、キシレノール、ナフトールなどが挙げられる。

【0059】

(脂肪族または芳香族モノグリシジルエステル化合物)

脂肪族または芳香族モノグリシジルエステル化合物としては、脂肪族ジカルボン酸モノアルキルエステルまたは芳香族ジカルボン酸モノアルキルエステルとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエステル化合物または芳香族モノグリシジルエステル化合物などが挙げられる。

【0060】

<多官能性エポキシ樹脂>

多官能性エポキシ樹脂としては、多官能性エポキシ樹脂1分子中に質量平均2～6個のエポキシ基を有することが好ましい。具体的には、脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、芳香族多価グリシジルエーテル化合物、トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエステル化合物、脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、脂環式多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルアミン化合物、芳香族多価グリシジルアミン化合物、ヒダントイン型多価グリシジル化合物、ビフェニル型多価グリシジル化合物、ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、エポキシ化ジエン重合体などが挙げらる。また、これら以外の多官能性エポキシ樹脂を用いてもよい。

【0061】

(脂肪族多価グリシジルエーテル化合物)

脂肪族多価グリシジルエーテル化合物としては、ポリオキシアルキレングリコール類または多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物などが挙げられる。

【0062】

前記ポリオキシアルキレングリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ピロピレングリコール、ジピロピレングリコール、トリピロピレングリコール、ポリピロピレングリコールなどが挙げられる。

【0063】

前記多価アルコール類としては、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリンなどが挙げられる。

【0064】

(芳香族多価グリシジルエーテル化合物)

10

20

30

40

50

芳香族多価グリシジルエーテル化合物としては、芳香族ジオール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物などが挙げられる。

【0065】

前記芳香族ジオールとしては、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールADなどが挙げられる。

【0066】

(トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物)

トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物としては、トリスフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られたトリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物が挙げられる。

【0067】

前記トリスフェノール類としては、4,4',4''-メチリデントリスフェノール、4,4',4''-メチリデントリス(2-メチルフェノール)、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,3,6-トリメチルフェノール]、4,4',4''-エチリデントリスフェノール、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3,5-ジメチルフェノール]、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[3,5-ジメチルフェノール]、4,4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,3,6-トリメチルフェノール]、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,3,6-トリメチルフェノール]、4,4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4,4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4,4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェノールエチリデン]ビスフェノール]、4,4'-[(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4,4'-[(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジメチルフェノール]、4,4'-[(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2,3,6-トリメチルフェノール]、4-[ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)メチル]-1,2-ベンゼンジオールなどが挙げられる。

【0068】

(ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物)

ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物としては、ハイドロキノンとエピクロルヒドリンとの反応で得られたハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物などが挙げられる。

【0069】

(レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物)

レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物としては、レゾルシノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られたレゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物などが挙げられる。

【0070】

(脂肪族多価グリシジルエステル化合物)

脂肪族多価グリシジルエステル化合物としては、アジピン酸などで代表される脂肪族ジ

10

20

30

40

50

カルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた肪族多価グリシジルエステル化合物などが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

(芳香族多価グリシジルエステル化合物)

芳香族多価グリシジルエステル化合物としては、芳香族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物などが挙げられる。

【 0 0 7 2 】

前記芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

【 0 0 7 3 】

(脂肪族または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物)

脂肪族または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物としては、ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物などが挙げられる。

【 0 0 7 4 】

(脂環式多価グリシジルエーテル化合物)

脂環式多価グリシジルエーテル化合物としては、ジシクロペンタジエン型多価グリシジルエーテル化合物などで代表される脂環式多価グリシジルエーテル化合物などが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

(脂肪族多価グリシジルアミン化合物)

脂肪族多価グリシジルアミン化合物としては、エチレンジアミンなどで代表される脂肪族アミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルアミン化合物などが挙げられる。

【 0 0 7 6 】

(芳香族多価グリシジルアミン化合物)

芳香族多価グリシジルアミン化合物としては、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミンなどで代表される芳香族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルアミン化合物などが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

(ヒダントイン型多価グリシジル化合物)

ヒダントイン型多価グリシジル化合物としては、ヒダントインまたはその誘導体とエピクロルヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物などが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

(ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物)

ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物としては、フェノール、クレゾール、ナフトールなどで代表される芳香族アルコール類とホルムアルデヒドとから誘導されるノボラック樹脂と、エピクロルヒドリンとの反応で得られるノボラック型多価グリシジルエーテル化合物などが挙げられる。また、フェノールまたはナフトールと p - キシリレンジクロライドとから誘導されるフェノール核またはナフトール核とパラキシレン核がメチレン結合で結合してなる変性アラルキル樹脂と、エピクロルヒドリンとの反応で得られる変性ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物なども挙げられる。

【 0 0 7 9 】

(エポキシ化ジエン重合体)

エポキシ化ジエン重合体としては、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレンなどが挙げられる。

【 0 0 8 0 】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物におけるエポキシ樹脂 (1) としては、(1 - 1) 脂肪族および / または脂環式エポキシ樹脂と (1 - 2) 芳香族エポキ

10

20

30

40

50

シ樹脂との混合組成物であり、前記(1-1)脂肪族および/または脂環式エポキシ樹脂が、高級アルコールモノグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、およびグリセリントリグリシジルエーテルから選ばれた1種または2種以上の混合物であり、かつ前記(1-2)芳香族エポキシ樹脂が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂またはそのアルキレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂またはそのアルキレンオキサイド付加型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、およびビスフェノールAD型エポキシ樹脂の群から選ばれる少なくとも1種の樹脂、または2種以上の混合物であるのが好ましい。

【0081】

10

[(2)硬化剤]

硬化剤(2)の本発明の組成物の配合割合としては、10~50質量%である。10質量%以上とすると、エポキシ樹脂(1)の硬化性が良好となり、信頼性の高いプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が得られる。また、50質量%以下とすると、硬化剤の未反応物の残留を抑えることができるとともに硬化体の架橋密度ならびにプラスチック製液晶表示セルのシール接着信頼性を良好に保つことができる。

【0082】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物で用いる硬化剤(2)は、該プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が2液型とする際に用いられる硬化剤(2A)としては、10倍質量の40~80純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が0.6mS/m以下である、以下の(2A-1)または(2A-2)から選ばれた1種または2種以上の混合物である。また本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が、1液型とする際に用いられる硬化剤(2B)としては、10倍質量の40~80純水と接触混合して抽出分離させた水溶液のイオン伝導度が0.6mS/m以下である、下記の(2B-1)または(2B-2)から選ばれた1種または2種以上の混合物である。

20

(2A-1)4官能性メルカプト化合物

(2A-2)変性ポリメルカプト誘導体

(2B-1)マイクロカプセル化されたイミダゾール化合物

(2B-2)脂環式ジアミンのメチルメタクリレート付加体

30

【0083】

前記イオン伝導度を0.6mS/m以下とすることで、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物硬化体が液晶に接触した時、該硬化体から液晶相への遊離イオンの移行を抑えることができる。好ましくは前記イオン伝導度を0.5mS/m以下、より好ましくは0.3mS/m以下とする。

【0084】

また、本発明の2液型のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の硬化剤(2A)として、前記(2A-1)4官能性メルカプト化合物を単独で、または(2A-2)変性ポリメルカプト誘導体を単独で用いることが好ましい。

【0085】

40

以下に、(2A-1)~(2B-2)について詳しく説明する。

<(2A-1)4官能性メルカプト化合物>

(2A-1)4官能性メルカプト化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセトネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-イソプロピオネート)など、室温で液体として取り扱えるものが挙げられる。

【0086】

<(2A-2)変性ポリメルカプト誘導体>

(2A-2)変性ポリメルカプト誘導体としては、エポキシ樹脂変性ポリメルカプト誘導体、ジイソシアナート化合物変性ポリメルカプト誘導体などが挙げられる。

50

【 0 0 8 7 】

前記エポキシ樹脂変性ポリメルカプト誘導体としては、2～4官能性メルカプト化合物の活性水素1当量当たりに対し、ジイソシアナート化合物の活性イソシアナート基0.01～0.3当量、好ましくは0.05～0.25当量、より好ましくは0.1～0.2当量を反応させて得たものが挙げられる。

【 0 0 8 8 】

前記2官能性メルカプト化合物としては、エチレングリコールジメルカプトプロピオネート、ポリオキシエチレングリコールジメルカプトプロピオネート、プロピレングリコールジメルカプトプロピオネート、ポリプロピレングリコールジメルカプトプロピオネート、テトラメチレングリコールジメルカプトプロピオネート、ポリオキシテトラメチレングリコールジメルカプトプロピオネート、ネオペンチルグリコールジメルカプトプロピオネートなどが挙げられる。

10

【 0 0 8 9 】

前記3官能性メルカプト化合物としては、グリセリントリメルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオネート、トリスメルカプトイソシアヌレートなどが挙げられる。

【 0 0 9 0 】

前記4官能性メルカプト化合物としては、前記(2A-1)4官能性メルカプト化合物から選ばれた1種または2種以上の混合物などが挙げられる。

【 0 0 9 1 】

20

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物における硬化剤(2A)としては、前記(2A-1)4官能性メルカプト化合物が、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)であり、かつ前記(2A-2)変性ポリメルカプト誘導体が、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)の活性水素1当量当たりジイソシアナート化合物および/またはそのイソシアナートプレポリマーの活性イソシアナート基の0.01～0.3当量を反応させて得られる変性ポリメルカプト誘導体であるのが好ましい。

【 0 0 9 2 】

<(2B-1)マイクロカプセル化されたイミダゾール化合物>

(2B-1)マイクロカプセル化されたイミダゾール化合物としては、N-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-n-ペンタデシルイミダゾールなどをコア材として、微小なシェルで封じ込めたマイクロカプセル化物が挙げられる。

30

【 0 0 9 3 】

<(2B-2)脂環式ジアミンのメチルメタクリレート付加体>

(2B-2)脂環式ジアミンのメチルメタクリレート付加体としては、イソフォロンジアミン、ノルボルナンジアミンなどで代表される脂環式ジアミンの1モル当量に対して、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレートネエチルメタクリレートなどで代表されるメチル(メタ)アクリル酸エステル1～1.9モル当量を反応させて得られ、軟化点温度が50以上である固溶体物質などが挙げられる。

40

【 0 0 9 4 】

本発明の組成物中の硬化剤(b)の含有量を求める方法としては、クロマトグラフィー分取法、赤外吸収スペクトル法、官能基分析法、溶液/固体NMR(核磁気共鳴スペクトル)法などが挙げられる。

【 0 0 9 5 】

〔(3)硬化促進剤〕

本発明の組成物の成分である硬化促進剤(3)としては、1、1-ジアルキル尿素誘導体、イミダゾール塩類、ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体、アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体またはその変性誘導体、トリスジメチルアミノメチルフェノール塩類、1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7塩類(以下、

50

DBU塩類という)、1,5-ジアザピシクロ(4,3,0)-ノネン-5塩類(以下、DBN塩類という)、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザピシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7塩類(以下、DADBU塩類という)などが挙げられ、それらを単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

【0096】

前記硬化促進剤(3)として用いるのに好ましいのは、室温活性が低く、貯蔵安定性に富むものであり、具体的には、1,1-ジアルキル尿素誘導体、DBU塩類、DBN塩類を単独で用いるのがよい。

【0097】

本発明の組成物における硬化促進剤(3)の使用量は、全エポキシ樹脂組成物中に占める割合で0.01~15質量%、好ましくは0.1~15質量%、より好ましくは1~15質量%の範囲である。0.01質量%以上とすることで、組成物の低温硬化性が得られる。また、15質量%以下とすることで、組成物の塗布作業性が得られる。

10

【0098】

硬化促進剤(3)としては、湿式分解物の原子吸光分析法で求めたアルカリ金属の総含有量が好ましくは50ppm以下、より好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは15ppm以下である化合物を用いる。そうすることで、本発明の組成物の硬化体が液晶に接触する場合に、硬化体から液晶相への遊離イオンの移行を抑えることができる。アルカリ金属の含有量の総和を50ppm以下とするための精製方法としては、溶剤抽出精製法などの公知の方法を用いることができる。

20

【0099】

以下に、硬化促進剤(3)の具体例を述べる。

(1,1-ジアルキル尿素誘導体)

1,1-ジアルキル尿素誘導体としては、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(o,p-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン、2,6-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエンなどが挙げられる。

【0100】

(イミダゾール塩類)

イミダゾール塩類としては、2-エチル-4-メチルイミダゾールの無水ピロメリット塩、2-メチルイミダゾール無水テトラヒドロフタル酸塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール無水テトラヒドロフタル酸塩などが挙げられる。

30

【0101】

(ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体)

ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体としては、公知のポリアミン化合物とエポキシ樹脂とから誘導されるアダクト体などが挙げられる。具体的には、エポキシ樹脂とポリアミンとの付加反応物に、酸性水酸基を2個以上有する化合物を反応させて得られるアダクト体などが挙げられる。酸性水酸基を2個以上有する前記化合物としては、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、ポリカルボン酸などが挙げられる。

【0102】

(アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体またはその変性誘導体)

アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体としては、公知の第1~第2級アミン化合物とジイソシアナートとを反応させて得られる付加体などが挙げられる。

40

【0103】

アミン化合物とジイソシアナート化合物との付加体の変性誘導体としては、N,N-ジアルキルアミノアルキルアミンと、環状アミンと、ジイソシアナートとを加熱反応させて得られる付加誘導体、軟化点が60以上かつ3級アミノ基を持つ粉末状の前記付加誘導体の粒子表面に均一にジイソシアナート化合物を接触させて得られる組成物などが挙げられる。

【0104】

50

(トリスジメチルアミノメチルフェノール塩類)

トリスジメチルアミノメチルフェノール塩類としては、トリスジメチルアミノメチルフェノールオクチル酸塩、トリスジメチルアミノメチルフェノールオレイン酸塩、トリスジメチルアミノメチルフェノール蟻酸塩などが挙げられる。

【0105】

(DBU塩類)

DBU塩類としては、DBUフェノール塩、DBU多価フェノール化合物塩、DBUポリフェノール塩、DBUオクチル酸塩、DBUオレイン酸塩、DBU蟻酸塩などが挙げられる。

【0106】

(DBN塩類)

DBN塩類としては、DBNフェノール塩、DBN多価フェノール化合物塩、DBNポリフェノール塩、DBNオクチル酸塩、DBNオレイン酸塩、DBN蟻酸塩、DBNパラトルエンスルホン酸塩などが挙げられる。

【0107】

(DADBU塩類)

DADBU塩類としては、DADBUフェノール塩、DADBU多価フェノール化合物塩、DADBUポリフェノール塩、DADBUオクチル酸塩、DADBUオレイン酸塩、DADBU蟻酸塩、DADBUパラトルエンスルホン酸塩などが挙げられる。

【0108】

本発明の組成物中に硬化促進剤(3)の含有割合を測定する方法としては、クロマトグラフィー分取法、水抽出分取法、赤外吸収スペクトル法、リン元素分析法などが挙げられる。

【0109】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物における硬化促進剤(3)としては、アルキル尿素誘導体、トリスジメチルアミノメチルフェノール塩、および1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7塩から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

【0110】

さらに、前記アルキル尿素誘導体としては、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(o,p-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン、および2,6-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0111】

[(4)無機質充填剤]

本発明で用いる無機質充填剤(4)としては、通常電子材料分野で用いられている無機質充填剤であれば、いずれを用いてもよい。具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維などが挙げられる。

【0112】

その中で好ましいものは、高純度シリカおよび/または高純度アルミナまたは酸化チタンである。また、湿式分解物の原子吸光分析法で求めたアルカリ金属の含有量の総和量が好ましくは50ppm以下、より好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは15ppm以下である高純度シリカおよび/または高純度アルミナまたは酸化チタンを用いるのがよい。そうすることで本発明の組成物の硬化体が液晶に接触する場合に、前記硬化体から液晶相へ遊離イオンが移行するのを抑えることができる。アルカリ金属の含有量の総和を50ppm以下とするための精製方法としては、イオン交換法精製法などが挙げられ、製造原料の段階で水溶液化した後に前記方法を用いればよい。

【0113】

10

20

30

40

50

また、無機質充填剤(4)としては、632.8nm波長のレーザー法粒子径測定器により求めた質量加積曲線上の99質量%粒子径値(d_{99})が5 μ m以下にあるものが好ましく、質量加積曲線上の50質量%値で示される質量平均粒子径値(d_{50})が0.005~1 μ mの範囲にあるものがより好ましい。 d_{99} が5 μ m以下である無機質充填剤(4)を用いると、液晶パネルのギャップ幅の寸法安定性が一層向上し好ましい。

【0114】

本発明の組成物での無機質充填剤(4)の含有割合として、好ましくは5~50質量%、より好ましくは10~40質量%の範囲である。5質量%以上含有させることで、スクリーン印刷またはディスペンサー塗布作業性を向上できる。また、50質量%以下とすることで、組成物の流動性を確保でき、スクリーン印刷時のカスレまたはディスペンサー詰まりを抑えることができるため塗布作業が容易となる。

【0115】

無機質充填剤(4)は、前記エポキシ樹脂(1)、後述するシランカップリング剤(5)で事前にグラフト化変性させてのち使用することが好ましい。

【0116】

グラフト化変性は、無機質充填剤(4)の一部にされてもよいし、全部にされてもよい。通常、無機質充填剤(4)の100質量部当たりエポキシ樹脂(1)およびシランカップリング剤(5)の少なくとも一方が、1~50質量部の割合で、グラフト化変性されていることが好ましい。このグラフト化変性が起こっている率、すなわちグラフト率は、好ましくは1~50であり、以下に述べる繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表される。

【0117】

ここで、繰り返し溶剤洗浄法とは、以下のようにグラフト率を求める方法である。まず、一部または全部がグラフト化変性されている無機質充填剤である検体の10~20倍質量の下記溶剤で、前記検体に対して5~10回湿潤濾過を繰り返す。この濾過により、グラフト化変性していないエポキシ樹脂(1)やシランカップリング剤(5)が洗い流される。前記溶剤としては、エポキシ樹脂(1)またはシランカップリング剤(5)の良溶剤である、たとえばアセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、トルエン、キシレンなどが挙げられる。次に、前記濾過後に残った検体を乾燥し、その質量を測定する。この質量が、グラフト化変性された無機質充填剤(4)の乾燥質量となる。この測定値から、以下の計算式にしたがって、質量増加率を求める。なお、前記繰り返し溶剤洗浄法の変わりに、前記溶剤を用いたソックスレー連続抽出法によってグラフト率を求めてもよい。

$$\begin{aligned} \text{グラフト率} = & [(\text{グラフト化変性された無機質充填剤の乾燥質量} \\ & - \text{グラフト化変性前の無機質充填剤の乾燥質量}) \\ & / \text{グラフト化変性前の無機質充填剤の乾燥質量}] \times 100 \end{aligned}$$

【0118】

本発明の組成物の成分である無機質充填剤(4)の含有割合を求める方法としては、濾過分取法、X線回析スペクトル法、元素分析法、加熱焼却残渣法、湿式分解-原子吸光法、電子顕微鏡観察像解析法などが挙げられる。

【0119】

[(5)シランカップリング剤]

本発明の組成物における、シランカップリング剤(5)の配合割合としては、好ましくは0.1~5質量%、より好ましくは0.5~3質量%の範囲である。0.1質量%以上とすることで、ガラス基板に対する接着性が確保できる。5質量%以下とするのは、5質量%より多くても、それ以上に顕著な作用効果を得られないからである。

【0120】

シランカップリング剤(5)としては、トリアルコキシシラン化合物、メチルジアルコキシシラン化合物などが挙げられる。具体的には、
- グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- グリシドキシプロピ

ルメチルジエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - アミノエチル - - イミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - アミノエチル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - アミノエチル - - アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - フェニル - - アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - フェニル - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - フェニル - - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 - イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、 - イソシアナートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられ、それらを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0121】

本発明の組成物中のシランカップリング剤(5)の種類および含有割合を求める方法としては、溶剤抽出分取法、NMRスペクトル同定法、ガスクロマトグラフィー法、蒸留分取法などが挙げられる。また、本発明の組成物の硬化体中のシランカップリング剤(5)の種類および含有割合を求める方法としては、熱分解ガスクロマトグラフィー - マススペクトル法、固体NMR法などが挙げられる。

【0122】

〔(6) ゴム状ポリマー微粒子〕

20

ゴム状ポリマー微粒子(6)としては、振り振子法と言われるTorsional Braid Analyzer(以下、TBAという)で求めた軟化点温度が0以下のものであり、かつ、電子顕微鏡観察から求めた一次粒子の平均粒子径が0.01~5μmのものを、好ましくは1~25質量%、より好ましくは3~22.5質量%、より好ましくは5~20質量%の範囲で含ませる。1質量%以上とすることで、本発明の組成物を液晶パネルのシール剤として用いた場合の完成したプラスチック製液晶表示セルの60~80耐水試験後の接着耐久信頼性を確保できる。また、25質量%以下とすることで、硬化体に必要な耐熱剛性を確保できる。

【0123】

ゴム状ポリマー微粒子(6)の軟化点温度を0以下とすることで、低温下での接着信頼性がより向上する。さらに、ゴム状ポリマー微粒子(6)の一次粒子径が5μm以下とすることで、プラスチック製液晶表示セルのギャップを薄くすることができ、高価な液晶の使用量を抑制することができるとともに液晶表示応答速度をも向上させることができる。また、より好ましい前記ゴム状ポリマー微粒子(6)の一次粒子の平均粒子径は、0.05~2μmの範囲である。

30

【0124】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物におけるゴム状ポリマー微粒子(6)としては、-30以下の軟化点温度を有し、その一次粒子径が0.01~3μmの範囲のシリコンゴム微粒子、および/またはアクリルゴム微粒子またはポリオレフィンゴム微粒子が挙げられ、より好ましくはそのゴム状ポリマー微粒子(6)が架橋性ゴム粒子であるのが好ましい。

40

【0125】

また別の好ましいものとしては、0.1~1μmの一次粒子径を持ち、かつ架橋性ゴム粒子であるゴム状ポリマー微粒子(6)である。ここで、一次粒子径とは、一次粒子の平均粒子径のことをいう。

【0126】

ゴム状ポリマー微粒子(6)としては、上記条件を満たさない場合でも、軟化点温度が0以下であれば公知のゴム状ポリマー微粒子を用いることができる。具体的には、アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子、シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子、共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子、オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子、ポリエステ

50

ルゴム系ゴム状ポリマー微粒子、ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子、複合化ゴムやエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー微粒子などが挙げられる。これらのゴム状ポリマー微粒子はエポキシ基と反応する官能基を有することが好ましい。また、これらのゴム状ポリマー微粒子を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらゴム状ポリマー微粒子の具体例を以下に述べる。

【0127】

＜アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子＞

アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子としては、コア部がアクリルゴムからなるコア/シェル型エマルジョンを乾燥して得られる微粒子、エポキシ樹脂中でアクリル系モノマーを非水分散重合させて得られる樹脂組成物、エポキシ基と反応する官能基を導入して得られるアクリルゴムポリマー溶液を別個に調製後、エポキシ樹脂中に投入または滴下して、機械的に混合し、脱溶剤またはグラフト化させてアクリルゴム微粒子をエポキシ樹脂中に安定的に分散させて得られる樹脂組成物などが挙げられる。

10

【0128】

＜シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子＞

シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子としては、粉末状のシリコンゴム微粒子、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能な片末端アクリレート基を持つシリコンマクロモノマーを反応させた後、ビニルシリコンとハイドロジェンシリコンとを仕込み、分散重合させて得られる樹脂組成物などが挙げられる。

20

【0129】

＜共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子＞

共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子としては、公知の微粒子を用いてよく、具体的には1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、クロロプレンなどのモノマーを重合または共重合して得られた共役ジエンゴム状ポリマー微粒子などが挙げられる。より具体的には、ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にカルボキシル基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体などが挙げられる。

【0130】

＜オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞

オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテンなどの単独非晶質重合体または共重合可能な他のモノマーとの共重合体やターポリマーからなる微粒子またはその組成物などが挙げられる。また、オレフィンゴムラテックスなどの形で市販されている物を入手し、エポキシ樹脂中で脱水処理し、オレフィンゴムをエポキシ樹脂中に分散安定化させて得られる樹脂組成物を用いてもよい。

30

【0131】

＜ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞

ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子とは、ポリマー骨格にポリエステル結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子である。具体的には、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下で、液状ポリシロキサジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどから選ばれた少なくとも1種のジオール成分と、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、フタル酸などから選ばれた少なくとも1種の2塩基酸とから誘導された低軟化点ポリエステル樹脂、前記2塩基酸の代わりに酸無水物を用いた低軟化点ポリエステル樹脂、ヒドロキシ多価カルボン酸などから誘導させた低軟化点ポリエステル樹脂などが挙げられる。

40

【0132】

＜ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞

ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子とは、ゴム状ポリマー骨格にウレタン結合および/または尿素結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子である。具体的には、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下で、液状ポリシロキサジ

50

オール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどから選ばれた少なくとも1種からなるジオール成分と、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナートなどで代表されるジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン、必要に応じてトリアミン以上の多価アミン化合物の共存下で、液状ポリシロキサジアミン、液状ポリオレフィンジアミン、ポリプロピレングリコールジアミンなどから選ばれた少なくとも1種の長鎖ジアミン成分と、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナートなどで代表されるすでに公知のジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタンなどが挙げられる。

10

【0133】

<複合化ゴム微粒子>

複合化ゴム微粒子としては、前記アクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の2種以上からなるグラフトポリマーおよび/またはブロックポリマーまたはコアシェルポリマー、複層ポリマーなどからなる微粒子などが挙げられる。

【0134】

<エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー微粒子>

エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー微粒子としては、前記アクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の微粒子にエポキシ基と反応する官能基を導入して得られるものなどが挙げられる。

20

【0135】

そのエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー微粒子において、エポキシ基と反応する官能基を有する単量体に由来する構造がゴム状ポリマー中に占める質量割合が、0.1~25質量%であることが好ましい。エポキシ基と反応する官能基を有する単量体に由来する繰り返し構造の含有量を0.1質量%以上25質量%以下とすることで、得られるプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の接着性が著しく向上する。

【0136】

エポキシ基と反応しうる官能基としては、メルカプト基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

30

【0137】

エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーには、これらの官能基のうち少なくとも1種が、好ましくは0.01~25質量%、より好ましくは0.1~10質量%導入されているものがよい。

【0138】

それらの官能基の導入方法としては、官能基含有モノマーと主鎖ポリマーを構成するモノマーとのランダム共重合法、交互共重合法、縮合重合法、付加重合法、コア-シェル重合法による導入方法、イオン吸着導入法、膨潤含浸導入法、ゴム状粒子を形成するポリマーヘグラフト重合する方法などが挙げられる。このなかでも、共重合する方法およびグラフト重合する方法は、少ない量で効率良くゴム状ポリマー微粒子表面近傍に必要な官能基を導入できるので好ましい。

40

【0139】

本発明の組成物では、ゴム状ポリマー微粒子(6)がエポキシ樹脂中に粒子として形状を保持するものが好ましい。

【0140】

ゴム状ポリマー微粒子(6)がエポキシ樹脂(1)中に粒子として存在していることを確認する方法としては、濁りの全く無いエポキシ樹脂(1)とゴム状ポリマー微粒子(6)との混合物を作り、該混合物を光学顕微鏡で観察しゴム状ポリマー微粒子の存在を確認する方法、前記混合物にポリメルカプタン系室温硬化剤またはポリアミン系室温硬化剤な

50

どの必要量を添加して得た硬化体の微小切断面を、オスミウム酸染色増感して走査型電子顕微鏡（TEM）または透過型電子顕微鏡（SEM）で観察して確認する方法、硬化体のミクロ層を顕微IR測定して確認する方法などが挙げられる。

【0141】

また本発明の組成物中のゴム状ポリマー微粒子（6）の種類、量、および粒子径を把握する方法としては、本発明の組成物の硬化体の断片をオスミウム酸染色増感してTEMまたはSEMで観察して把握する方法、同様にして得た硬化体の断片のSEM観察と平行して元素分布解析像を得て同定ならびに定量して把握する方法、硬化体表面を公知の方法で選択性を持たせてエッチング後にTEM観察して把握する方法、ミクロ層を顕微赤外吸収スペクトル（顕微IR）測定して把握する方法、ミクロ層を熱線照射し分解発生してくるガス種成分を同定して把握する方法、ミクロ層の体積比容から換算して質量比を求めて把握する方法などが挙げられる。

10

【0142】

また調製済みのプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物中に含まれるゴム状ポリマー微粒子（6）の含有割合を求める方法としては、その液晶シール剤組成物の赤外線吸収スペクトル（IR）におけるゴム状ポリマー微粒子に特有の吸収スペクトルの吸光度から種類とその量を求める方法、前記IR分析から特定されたゴム状ポリマー微粒子種を知り、そのゴム状ポリマー微粒子種で発現することが明らかな作用効果の指標量である、TBA測定による低温域の弾性率減衰率量〔G〕から求める方法、熱分解ガスクロマトグラフィー法、元素分析法、硬化体の複数のSEM写真からゴム状ポリマー微粒子占有体積を求め比重換算して求める方法、加熱分解ガス成分分析から求める方法などが挙げられる。

20

【0143】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物中では、ゴム状ポリマー微粒子（6）がエポキシ樹脂（1）と事前にグラフトしていてもよいし、グラフトしていなくてもよい。

【0144】

〔（7）高軟化点アクリルポリマー微粒子〕

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では前記（1）～（6）を含むプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対して、さらに以下に示す高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）を0.1～25質量部の範囲で含有させて得られるシール剤組成物がより好ましい。0.1質量部以上の高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）を使用することで、真空枚葉熱プレスまたは剛性枚葉熱プレス方式による接着工程において、貫通泡や滲み出しが発生しない。また、25質量%以下の高軟化点アクリルポリマーを使用することで、ギャップ出し作業性が得られる。

30

【0145】

その高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）とは、TBAから求めた軟化点温度が50以上であり、かつ、電子顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径が2μm以下の高軟化点アクリルポリマー微粒子である。前記1次粒子の平均粒子径は、好ましくは0.01～1μm、より好ましくは0.2～0.5μmの範囲とするのがよい。高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）の一次粒子の平均粒子径を、2μm以下とすることで、ギャップ出し作業性が得られる。

40

【0146】

高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）は、架橋型、非架橋型のいずれでも使用することができるが、架橋型がより好ましく、特に微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子が最も好ましい。

【0147】

前記微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子は、ポリマーを製造する際に架橋性モノマーを全モノマーに対して0.1～50質量%、好ましくは1～3質量%の範囲にすることで製造できる。

50

【0148】

微架橋度の指標の一つとしては、ゲル分率がある。これは、10 gの高軟化点ポリマー微粒子を50 gのメチルカルビトール溶剤中に分散し、25 で1時間攪拌後に濾過し、その濾液量とその濾液中のポリマー含有量（溶解量）を求め、

$$\text{ゲル分率}(\%) = (\text{溶解量} / 10 \text{ g}) \times 100$$

とする指標である。このゲル分率指標としては、好ましくは0～50%、より好ましくは0～5%の範囲である。

【0149】

高軟化点アクリルポリマー微粒子は、化学構造式から算出されるソルビリティパラメーター（SP値）で9～11の範囲にあるものが好ましく、9.3～10.5の範囲にあるものがより好ましい。

10

【0150】

高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）としては、0.1～50質量%の架橋性モノマーを共重合させて得られる微架橋型のポリメタクリル酸メチルエステル主成分型ポリマー、アイオノマー構造を0.1～50質量%の範囲で有するポリメタアクリル酸メチルエステルポリマーなどが挙げられる。その高軟化点アクリルポリマー微粒子では、その粒子表面にエポキシ基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基、カルボキシル基などの1種の官能基を導入されていることがより好ましい。

【0151】

さらに好ましくは、60～150の軟化点温度を持ち、その一次粒子径が0.01～3 μmの範囲にあることがよい。

20

【0152】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では、前記ゴム状ポリマー微粒子（6）と高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）とが事前に複合化されていてもよく、ゴム状ポリマー微粒子（6）がコア相をなし、高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）がシェル相を形成してなる、いわゆるゴム状ポリマー微粒子（6）と高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）のコアシェル型複合微粒子Aなども含まれる。またその逆の高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）をコア相とし、ゴム状ポリマー微粒子（6）をシェル相とするコアシェル型複合微粒子Bなども含まれる。複合化する場合は、前者のコアシェル型複合微粒子Aを使用することが好ましい。

30

【0153】

コア相としてゴム状ポリマー微粒子（6）を内包するコアシェル型複合微粒子Aにおいて、コア相とシェル相の質量比としては、コア相を1とした場合、シェル相が0.3～2の範囲であることが好ましい。そのコアシェル型高軟化点ポリマー微粒子Aの具体例としては、日本ゼオン社製品・商品名「ゼオンF-351」が容易に入手でき、好ましく使用できる。

【0154】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物中の高軟化点アクリルポリマー微粒子（7）の種類および量比を求める方法としては、前記ゴム状微粒子の測定方法と同様の方法が挙げられる。

40

【0155】

〔（8）ワックス〕

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物は、必要に応じてさらにワックス（8）を併用することが好ましい。ワックス（8）の使用割合としては、本発明の前記プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対して0.1～5質量部とするのがよい。

【0156】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物中のワックス（8）の含有割合を求める方法としては、熱分解ガスクロマトグラフィー法、固体核磁気共鳴スペクトル法、炭化水素溶剤抽出・分別定量などが挙げられる。

50

【0157】

また、ワックス(8)は、(1)～(6)を含む組成物、(1)～(7)を含む組成物、のいずれか1種からなるプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対して0.1～5質量部含有させることが最も好ましい。ワックス配合量を該シール剤組成物100質量部当たり0.1質量部以上、5質量部以下とすることで、該硬化体の60、相対湿度95%以上の高温高湿環境下でその硬化体の60透湿度特性をよりいっそう小さくできるからである。それに伴って、高耐久性の高いプラスチック製液晶表示セルを製造できることになる。

【0158】

ワックス(8)としては、いずれのワックスを用いてもよい。具体的には、動物系天然ワックス、植物系天然ワックス、鉱物系天然ワックス、石油系ワックス、合成炭化水素系ワックス、変性ワックス、水素化ワックスなどが挙げられる。このなかでも、融点が70以上150以下のワックスが好ましく、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロブッシュワックス、変性フィッシュアトロブッシュワックスが特に好ましい。

10

【0159】

またワックス(8)を含有させてなる本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では、そのプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の硬化前の状態において、ワックスは独立した一次粒子として存在していることが好ましく、電子顕微鏡や光学顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径は、0.01～5μmの範囲にあることが好ましく、0.01～3μmの範囲にあることがさらに好ましい。

20

【0160】

以下にワックス(8)のより具体的な例を示す。動物系天然ワックスとしては、蜜ロウ、鯨ロウ、セラックロウなどが挙げられる。植物系天然ワックスとしては、カルナバワックス、オリキュリーワックス、キャンドリラワックス、木ロウ、ケーンワックスなどが挙げられる。鉱物系天然ワックスとしては、モンタンワックス、オゾケライト、セレシンなどが挙げられる。石油系ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどが挙げられる。合成炭化水素系ワックスとしては、フィッシュアトロブッシュワックスおよびその誘導体、ポリエチレンワックス及びその誘導体、ポリプロピレンワックスおよびその誘導体などが挙げられる。変性ワックスとしては、酸化ワックス、モンタンワックス、酸変性ワックスなどが挙げられる。水素化ワックスとしては、ステアリン酸アミドワックスなどのアミドワックス、ポリエステルワックス、オパールワックスなどが挙げられる。特に最も好ましいワックスとしてはカルナバワックスである。

30

【0161】

[(9)ギャップ出しコントロール剤]

ギャップ出しコントロール剤(9)とは、液晶表示セルのギャップ幅を3～7μmの幅で任意かつ正確に調節することができる物質のことであり、このようなものであれば有機質または無機質のいずれでも使用することができる。

【0162】

ギャップ出しコントロール剤(9)は、必要に応じて本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～2.5質量部の範囲で用いられる。

40

【0163】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物中のギャップ出しコントロール剤(9)の含有割合を求める方法としては、SEM像画像解析法、TEM像画像解析法、分級濾別法、熱分解ガスクロマト法、加熱残渣-蛍光X線解析法、元素分析法などが挙げられる。

【0164】

ギャップ出しコントロール剤(9)としては、エポキシ樹脂(1)によって変形や溶解、膨潤されない真球状、サッカーボール状粒子、棒状繊維などの上下左右対象の無機質粒子または熱硬化性のポリマー粒子などが挙げられる。

50

【0165】

ギャップ出しコントロール剤(9)の無機質粒子としては、真球シリカ粒子、真球アルミナ粒子、ガラス短繊維、金属短繊維、金属粉などが挙げられる。この無機質粒子は、ギャップ精度を高精度で制御できるので、好ましい。

【0166】

また、有機質のギャップ出しコントロール剤(9)としては、熱硬化性のポリスチレン真球状粒子、フェノール樹脂系熱硬化粒子、ベンゾグアナミン樹脂系熱硬化粒子などが挙げられる。

【0167】

[(10)導電性ビーズ]

10

導電性ビーズ(10)としては、平均粒子径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ で、かつ、最大粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下で最小粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の導電性ビーズなどが挙げられる。

【0168】

本発明のプラスチック樹脂組成物の100質量部に対し、導電性ビーズの1~15質量部の割合で含有させることが好ましく、そうすることで、異方導電性の機能を付与できる。1質量部以上の使用で上下導通性機能を付与できる。また、15質量部未満とすることで、両横(左右)電極間の絶縁特性の確保が向上する。より好ましくは2~10質量部の範囲である。

【0169】

導電性ビーズ(10)としては、貴金属粒子、貴金属合金粒子、卑金属粒子、卑金属合金粒子、その他金属被覆型有機物粒子、金属被覆型絶縁性無機粒子などが挙げられる。

20

【0170】

(貴金属粒子)

貴金属粒子の貴金属としては、金、銀、白金などが挙げられる。

【0171】

(貴金属合金粒子)

貴金属合金粒子の貴金属合金としては、銀銅合金、金銅合金、金銀合金、白金銀合金、金白金合金、金ニッケル合金、銀ニッケル合金などが挙げられる。

【0172】

(卑金属粒子)

30

卑金属粒子の卑金属としては、銅、ニッケル、錫、タングステンなどが挙げられる。

【0173】

(卑金属合金粒子)

卑金属合金粒子の卑金属合金としては、銅-ニッケル合金、銅-錫合金、ハンダなどが挙げられる。

【0174】

(金属被覆型有機物粒子)

金属被覆型有機物粒子としては、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルで代表される有機ポリマー粒子に、上記貴金属などからなる導電性金属皮膜を形成して得られるものなどが挙げられる。市販品としては、積水ファインケミカル社より商品名「ミクロパールA Uシリーズ」などが挙げられる。

40

【0175】

(金属被覆型絶縁性無機粒子)

金属被覆型絶縁性無機粒子としては、雲母、ガラスビーズで代表される高絶縁性の無機質粒子に前記導電性金属皮膜を形成して得られるものなどが挙げられる。

【0176】

前記導電性ビーズ(10)としては、その1次分散安定性が確保しやすい点で、金属被覆型有機物粒子を本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物中に占める割合で、1~7体積%含有される態様例が特に好ましい。特に、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では、導電性ビーズ(10)が有機ポリマーを芯に持ち、金、

50

銀、金銅合金、銀銅合金、ニッケルまたはそれらの合金などから選ばれた少なくとも１種の金属被覆相からなっていることが最も好ましい。

【０１７７】

前記導電性ビーズ（１０）の平均粒子径は、前記した範囲とすることがよい。平均粒子径が１μm以下のものでは、電極間に導電性粒子が残っても良好な上下導通特性を引き出しづらいからであり、また一方、平均粒子径または最大粒子径が１０μmを越えたものを使用すると、ショートの原因となりやすいからである。

【０１７８】

なお、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物中または硬化体中の導電性ビーズ（導電粒子）の種類およびその量比を求める方法としては、元素分析法、硬化体のTEMまたはSEM像解析法、濾過分別法などが挙げられる。

10

【０１７９】

〔（１１）溶媒〕

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物では、必要に応じてさらに、該組成物１００質量部に対し、エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が１５０から２２０の範囲にあるエポキシ基に対して不活性な溶剤（１１）を、１～２５質量部の範囲で含有させてよい。溶剤を含有させることで、スクリーン印刷適性や接着被着体への濡れ性の向上が図れる。好ましくは、沸点が１６０～２００の範囲にある高沸点溶剤が挙げられる。

【０１８０】

溶剤（１１）としては、シクロヘキサンなどのケトン溶剤、エーテル溶剤、アセテート溶剤などが挙げられる。

20

【０１８１】

前記エーテル溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジフェニルエーテルなどが挙げられる。

30

【０１８２】

前記アセテート溶剤としては、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテートなどが挙げられる。

40

【０１８３】

好ましい溶剤（１１）としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテートから選ばれた少なくとも１種とすることがよい。

【０１８４】

なお、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成部中の溶剤の種類および量比を知る方法としては、乾燥減量法、ガスクロマトグラフィー（分取）法、蒸留分取法、ガスマス

50

スペクトル法、赤外吸収スペクトル法、NMR法などが挙げられる。

【0185】

また必要に応じて、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤などの添加剤を用いてもよい。

【0186】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物は、上述した各成分をそれぞれ混合して調製する。

【0187】

本発明の1液型のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の調製では、(1)エポキシ樹脂、(2)硬化剤、(3)硬化促進剤、(4)無機質充填剤、(5)シランカップリング剤、(6)0以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であるゴム状ポリマー微粒子を混合し、必要に応じて(7)50以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子、(8)ワックス、(9)ギャップ出しコントロール剤、(10)導電性ビーズ、(11)溶剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤などを添加する。

【0188】

本発明の2液型のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の調製では、(1)エポキシ樹脂、(3)硬化促進剤、(4)無機質充填剤、(5)シランカップリング剤、(6)0以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であるゴム状ポリマー微粒子を混合し、必要に応じて、(7)50以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子、(8)ワックス、(9)ギャップ出しコントロール剤、(10)導電性ビーズ、(11)溶剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤など添加して得られた混合液が主剤液となる。また、その場合、(2)硬化剤の単独液が硬化剤液となる。

【0189】

また硬化剤液を、(2)硬化剤と(3)硬化促進剤との混合液としてもよく、さらに(2)硬化剤と(3)硬化促進剤と(4)無機質充填剤との混合液としてもよい。

【0190】

前記混合方法には、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機、湿式媒体分散機などを使用して混合する方法が挙げられる。また、混合後、真空脱泡処理され、ガラス瓶、ポリ容器などに密封充填され、貯蔵、輸送されてよい。

【0191】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の硬化前の取り扱い粘度としては、好ましくはE型粘度計による25 粘度が $1 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲、より好ましくは $5 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲、さらに好ましくは $10 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲である。本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物は、事前に加熱養生などの方法によって、粘度が前記した範囲内になるように調製を行って製造されてよい。

【0192】

またE型粘度計のローター番号を同一とする毎分10回転のズリ速度から求められた1rpmと10rpmの時の粘度比(1 rpm 粘度値/ 10 rpm 粘度値)であらわされるチクソ指数は、好ましくは1~3の範囲である。

【0193】

本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を用いたプラスチック製液晶表示セルは、以下のような工程を経て製造される。図1は、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が適用されるプラスチック製液晶表示セルの製造方法のフローチャートである。

【0194】

まず工程a1において、一対のプラスチック製液晶表示セル用基板のいずれか一方基板の接合シール構成部位に、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を、スクリーン印刷またはディスペンス塗布する。

【0195】

次に工程 a 2 において、前記一対の基板の位置合わせを行い、貼り合わせる。

次に工程 a 3 において、60 ~ 100 で熱圧縮処理し、前記プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を硬化させる。前記一対の基板間の厚み（セルギャップ）は、使用する液晶種に応じて3 ~ 7 μm の範囲に決定する。通常、ギャップコントロール剤を該一対の基板間に適宜配置させることによって、0.01 μ 以下の誤差で均質な厚みとする。

【0196】

次に工程 a 4 において、前記一対の基板および前記シール剤組成物に囲まれた空間に液晶を注入する。次いで、液晶を注入する注入孔を、光硬化型液晶シール剤組成物、2液型液晶シール剤組成物、紫外線硬化型液晶シール剤組成物などで封孔する。このようにして得られたプラスチック製液晶表示セルは、高温高湿環境下においても信頼性が高い。

【0197】

また工程 a 1 において、前記一方基板に本発明のシール剤組成物を塗布した後、該シール剤組成物に対して、好ましくは50 ~ 110、より好ましくは80 ~ 100の範囲でプレキュア処理を行ってもよい。プレキュア処理の時間としては、5分 ~ 30分である。高温化するほど短時間にすることが好ましい。110を超えたプレキュア処理であってもプラスチック製液晶表示セルの製造は可能であるが、ギャップ幅の精度の確保が難しくなる。

【0198】

前記プラスチック製液晶表示セル用基板としては、ポリエステル製、ポリアリレート製、ポリカーボネート製、ポリエーテルスルホン製などのプラスチック製基板が挙げられる。前記基板には、酸化インジウムで代表される透明電極、ポリイミドなどで代表される配向膜、無機質イオン遮蔽膜などが形成される。なお、本実施の形態では、プラスチック製基板について述べているが、ガラス製基板にも本発明は適用できる。

【0199】

工程 a 3 における前記熱縮処理の加熱硬化条件としては、60 ~ 100 で0.5 ~ 24時間、好ましくは70 ~ 90 で1 ~ 10時間である。

【0200】

また熱圧縮処理による基板の接着工程を、枚葉熱プレス方式でおこなう場合は、仮接着性を確保できる条件、好ましくは100 ~ 110 で3 ~ 20分程度の条件で一対の基板を接合後、圧を開放して前記一対の基板を取り出し、同温度の加熱オープン中で完全硬化養生させるなどの2段または複数の加熱工程や養生工程を経て製造されてもよい。

【0201】

ここで、枚葉熱プレス方式とは、基板を一セット枚ずつ接合する熱プレス方式を意味し、真空下で熱を加えて接合する枚葉熱プレス方式を真空枚葉熱プレス方式、大気圧下で熱板を介して強制的に加熱圧縮接着する方式を剛体枚葉熱プレス方式という。いずれの枚葉熱プレス方式を使用してもよい。また、前記枚葉熱プレス方式ではなく、多段熱プレス方式であってもよい。

【0202】

前記光硬化型液晶シール剤組成物としては、多価（メタ）アクリレート化合物と光開始剤とを含有してなる組成物、エポキシ樹脂と紫外線光開始剤とを含有してなる組成物、オキセタン化合物と光開始剤とを含有してなる組成物、エポキシ樹脂とオキセタン化合物と光開始剤とを含有してなる組成物などが挙げられる。

【0203】

前記2液型液晶シール剤組成物としては、エポキシ樹脂とポリアミド硬化剤からなる2液型液晶シール剤組成物、エポキシ樹脂とポリチオール硬化剤からなる本発明の2液型プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤とからなる2液型液晶シール剤組成物などが挙げられる。

【0204】

液晶としては、ネマチック液晶、強誘電液晶などが挙げられる。

本発明で用いられる液晶表示セルとしては、エム シャット (M Schadt) とダブリュ ヘルフリッヒ (W Helfrich) が提唱した T N 型 (Twisted Nematic) の液晶表示セル、S T N 型 (Super Twisted Nematic) の液晶表示セル、クラーク (N A Clark) とラガウエル (S T Lagerwall) により提唱された強誘電型液晶表示セル、薄膜トランジスター (T F T) を各画素に設けた液晶表示セルなどが挙げられる。

【実施例】

【0205】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これに限定されたものではない。実施例中に記載の%、部とはそれぞれ質量%、質量部を意味する。

10

また実施例中で用いた原材料種 (略記号) は以下の通りである。

【0206】

[試験方法]

以下に、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物およびその硬化体について行う評価試験の方法を述べる。

【0207】

(貯蔵安定性試験)

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 100 部をポリエチレン製容器に入れ密封した時の、E 型粘度計で測定した、20 E 型粘度値を 100 とし、-10 で 30 日

: 10% 未満の変化率で、貯蔵安定性が良好

20

: 10 ~ 50% の変化率で、貯蔵安定性がやや問題

×: 50% を超える変化率で、貯蔵安定性が不良

【0208】

(塗付作業性試験)

氷点以下でポリエチレン製容器に密封保存されたプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を取り出し、2 時間かけて室温 25 に戻した。その時点の 25 E 型粘度値を 100 とし、25 で 12 時間放置後の E 型粘度値を測定し、その変化率で表す。変化率の評価は以下のように示す。

: 15% 未満の変化率であり、塗付作業性は良好

: 15 ~ 50% の変化率であり、塗付作業性にやや欠ける

30

×: 50% を超える変化率であり、塗付作業適性に著しく欠ける

【0209】

(B ステージ化組成物の 80 ~ 120 E 型粘度特性)

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を、平滑な離型フィルム上に 50 μm の厚みで塗布し、75 で 20 分熱処理させて得られた B ステージ化組成物の 0.6 部をすばやく採取した。この B ステージ化組成物を、80 から 120 まで、2 分につき 1 の等速昇温させ、E 型粘度計にて温度 - 粘度曲線を求めた。その温度 - 粘度曲線より、80 ~ 120 の範囲内の最低粘度 (以下、ボトム粘度ともいう) を読み取った。ボトム粘度の評価は以下のように示す。

× (-): ボトム粘度が 5 Pa · s 未満である場合

40

: ボトム粘度が 5 ~ 500 Pa · s である場合

: ボトム粘度が 501 ~ 5000 Pa · s である場合

× (-): ボトム粘度が 5000 Pa · s を越える場合

【0210】

(透湿度特性)

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を、平滑な離型フィルム上に 100 μm の厚みで塗布し、75 で 20 分熱処理後、さらに 90 で 5 時間熱硬化させて得られた硬化膜を切り出した。その硬化膜に対して、日本工業規格 (JIS) の防湿包装材料の透湿度試験方法 (カップ法) JIS - Z - 0208 に準じた透湿度試験を実施し、60、24 時間で透湿した膜厚 100 μm 当たりの水蒸気量 (単位; $\text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{hrs}$)

50

を求めた。透湿度特性の評価は以下のように示す。

：60 透湿度特性が $200 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$ 未満で、プラスチック製セル用シール剤組成物が低透湿性に優れる。

：60 透湿度特性が $201 \sim 250 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$ で、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が低透湿性にやや欠ける

×：60 透湿度特性が $251 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs}$ を超え、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物が低透湿性に著しく欠ける。

【0211】

（硬化体の熱変形温度）

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を、平滑な離型フィルム上に $100 \mu\text{m}$ の厚みで塗布し、75 で20分熱処理後、さらに90 で5時間熱硬化させて得られた硬化膜の薄片（15mm角）を切り出した。この硬化膜を、-30 から150 まで毎分5 の昇温下でTMA（Termomechanical analysis）測定した。歪み量変曲点をその硬化体の熱変形温度（Tg）とした。

【0212】

（硬化体の弾性率）

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を、平滑な離型フィルム上に $100 \mu\text{m}$ の厚みで塗布し、75 で20分熱処理後、さらに90 で5時間熱硬化させて得られた硬化膜を $3 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ に切り出した。この硬化膜を、パイロン式粘弾性測定機にて20 ～80 環境下の各貯蔵弾性率を測定した。

【0213】

（硬化体の吸水率）

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を、平滑な離型フィルム上に $100 \mu\text{m}$ の厚みで塗布し、75 で20分熱処理後、さらに90 で5時間熱硬化させて得られた硬化膜を 100 mm 角に切り出した。この硬化膜を煮沸水に30分浸漬し、その質量増加量を求め、その値を元の質量で割った値に100を乗じた値を吸水率とした。

【0214】

すなわち、

$$\text{吸水率}(\%) = (\text{煮沸水浸漬後の質量増加量} / \text{試験前の質量}) \times 100$$

で示す。

【0215】

（遊離イオン濃度）

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物10質量部とその10倍質量の純水とを60 で30分攪拌混和抽出させてなる水溶液のイオン伝導度を測定した。イオン伝導度の評価は以下のように示す。

：抽出水のイオン伝導度が 1 mS/m 未満

：抽出水のイオン伝導度が $1 \sim 2 \text{ mS/m}$

×：抽出水のイオン伝導度が 2 mS/m を超える

【0216】

（接合シール試験）

各例に示された条件下の枚葉熱プレス方式による硬化工程を経て製造されたプラスチック製液晶表示セルを、拡大鏡を介して肉眼で観察し、シールラインの乱れの有無、および貫通泡の発生によるシール不良箇所の有無を測定した。

【0217】

（Tピール引き剥がし試験）

幅25mm長さ100mmにカットしたポリエーテルスルホン製プラスチック基板（住友ベークセイト製）の液晶と接触する面同士をプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物でギャップ幅 10μ で接合した試験片を用い、インテスコ試験機にて、20 Tピール強度測定を実施した。その結果の評価は以下のように示す。

：透明電極層およびその下地有機層で破壊が認められ、接着性に優れる

：プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の凝集破壊を一部伴い、耐熱接着性は良好

×：界面剥離を伴う破壊が認められ、耐熱接着力に問題がある

【0218】

（プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の非滲みだし性）

各例に示された条件下において、多段熱プレス方式または枚葉熱プレス方式によって一対の基板を接着した後、前記一対の基板およびシール剤組成物で囲まれた空間に、液晶を注入する注入孔から、液晶のしきい値電圧が1.38ボルト、液晶の が12.4であるRC4087〔チツソ（株）〕液晶材料を真空法で注入した。次いで、その注入孔をストラクトボンドES-302〔三井化学（株）製〕で封孔した。前記一対の基板のフロント側基板には偏向板を、リヤ側基板には反射板つき偏向板を取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路などを実装させて液晶表示セルを作製した。その液晶表示セルのシール剤近傍の液晶表示機能が、駆動初期から正常に機能するか否かで非滲み出し性の評価判定を行った。その結果の評価は以下のように示す。

：シール際まで液晶表示機能が発揮できており、非滲み出し性が十分確保されている

：シール際の近傍の1mm以内が正常に液晶表示されず、やや非滲み出し性に欠ける

×：シール際の近傍1.1mmを超えており、非滲み出し性に著しく欠ける

【0219】

（シール機能耐久性試験）

各例に示された条件下において、多段熱プレス方式または枚葉熱プレス方式によって一対の基板を接着した後、前記一対の基板およびシール剤組成物で囲まれた空間に液晶を注入する注入孔から液晶のしきい値電圧が1.38ボルト、液晶の が12.4であるRC4087〔チツソ（株）〕液晶材料を真空法で注入した。次いで、その注入孔をストラクトボンドES-302〔三井化学（株）製〕で封孔した。該ユニットを、85 / RH95%の雰囲気下で、それぞれ250時間、500時間、1,000時間放置後に取り出した。前記一対の基板のフロント側基板には偏向板を、リヤ側基板には反射板つき偏向板をそれぞれ取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路などを実装させてプラスチック製液晶表示セルを作製した。このプラスチック製液晶表示セルの表示機能の変化を観察した。測定環境下の測定条件として、60、90%湿度の環境下に放置した。その結果の評価は以下のように示す。

：500時間経過後において、表示ムラの発生が見られない

：500時間経過後において、表示ムラがセル周辺部のシール際からの距離で500μm以内に僅かに見られる

×：500時間経過後において、表示ムラがセル周辺部のシール際からの距離で500μ以上に及び著しく表示機能の低下が発生している

【0220】

〔使用原材料〕

1. エポキシ樹脂（1）

単官能性エポキシ樹脂としては、2-エチルヘキシルモノグリシジルエーテル（略記号；2EHMG）、t-ブチルフェノールモノグリシジルエーテル（略記号；t-BPMG）を用いた。

【0221】

2官能性脂肪族エポキシ樹脂としては、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（略記号1,6-HGDE）、2官能性ビスフェノールF型エポキシ樹脂である大日本インキ製品・商品名「エピクロン830S」（平均分子量約350～370）、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加型液状エポキシ樹脂として旭電化製品・商品名「アデカEP4000S」（平均分子量530～550）、同「アデカEP4023S」（平均分子量800～900）を用いた。

【0222】

また、多官能性ノボラックエポキシ樹脂としては、東都化成製品・商品名「エポトート

10

20

30

40

50

YDCN-702」(GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量約1000)を用いた。

【0223】

また、脂肪族多官能性エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が310のポリオキシプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量が557のポリオキシテトラメレングリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量が165の1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルを用いた。

【0224】

2. 硬化剤(2)

4官能性メルカプト化合物としては、10倍質量の60 純水による抽出水のイオン伝導度が0.5mS/mのペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)を用いた。

【0225】

また、変性ポリメルカプト誘導体としては、10倍質量の60 純水による抽出水のイオン伝導度が0.5mS/mのペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)の活性水素1当量に対し、ノルボルナンジイソシアナートの活性イソシアナート基0.3当量の比率で混合し、触媒量のトリエタノールアミンの存在下で、IR(赤外吸収スペクトル分析)でイソシアナート基固有の吸収が認められなくなるまで反応を進め、誘導された反応性生成物を用いた。

【0226】

3. 硬化促進剤(3)

1,1-ジメチル尿素誘導体として、トリレンジイソシアナートのジメチルアミン付加体(2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン)、DBU塩としてDBU-オクチル酸塩、トリスジメチルアモメチルフェノール-オクチル酸塩をそれぞれ用いた。なお、前記硬化促進剤が固体である場合は、必要に応じて、ジェットミルで最大3μm以下に粉碎したものをを用いた。

【0227】

4. 無機質充填剤(4)

無定形シリカとして、信越化学製品・商品名「MU-120」(電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒子径0.07μm)を、球状シリカとして、龍森社製・商品名「アドマファインSO-E1」の - グリシドキシプロピルトリメトキシシランの6質量%乾式処理フィラー(以下、SO-E1-6という)の平均粒子径が1μm以下の硫酸バリウムを、無定形アルミナとして、d⁵⁰が0.2μmの高純度アルミナ紛(輸入品)をそれぞれ用いた。

【0228】

5. シランカップリング剤(5)

- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学製品・商品名KBM403)を用いた。

【0229】

6. ゴム状ポリマー微粒子(6)

以下に示す合成例1または合成例2を経て調製した組成物のいずれかをを用いた。

【0230】

(合成例1)

ゴム状ポリマー微粒子(微架橋型アクリルゴム微粒子; S1と略称)含有エポキシ樹脂組成物(a)の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコ中に、2官能性エポキシ樹脂としてエピクロン830Sの500gとアデカEP4000Sの100g、メタアクリル酸10g、トリエタノールアミン0.1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110 で5時間反応させ二重結合を導入した。

【0231】

次に、ブチルアクリレート 350 g、グリシジルメタクリレート 20 g、ジビニルベンゼン 1 g、アゾビスジメチルバレロニトリル 1 g、およびアゾビスイソブチロニトリル 2 g を加え反応系内に窒素を導入しながら、70 で 3 時間反応させ、さらに 90 で 1 時間反応させた。

【0232】

次に、110 の減圧下で脱トルエンを行い、エポキシ樹脂組成物 (a) を得た。

そのエポキシ樹脂組成物 (a) の一部を、光硬化触媒の存在化に低温で速硬化させた。そのエポキシ樹脂組成物 (a) の硬化体の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定すると、平均粒子径が 0.5 μm の微架橋型アクリルゴム微粒子 (S1) が均一に分散していた。なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子 (S1) 含有量は 37.9 質量% と判明した。

10

【0233】

また、このエポキシ樹脂組成物 (a) を TBA にかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子 (S1) の軟化点温度は -42 を示した。

【0234】

(合成例 2)

ゴム状ポリマー微粒子 (微架橋型アクリルゴム微粒子; S2 と略称) 含有エポキシ樹脂組成物 (b) の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 2000 ml の四つ口フラスコ中に、2 官能性エポキシ樹脂としてアデカ EP4023S の 604 g、メタアクリル酸 6 g、トリエタノールアミン 0.2 g、トルエン 50 g を加え、空気を導入しながら 110 で 5 時間反応させ二重結合を導入した。

20

【0235】

次に、2-エチルヘキシルアクリレート 350 g、グリシジルメタクリレート 20 g、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート 1 g、アゾビスジメチルバレロニトリル 1 g、およびアゾビスイソブチロニトリル 2 g を加え反応系内に窒素を導入しながら、70 で 3 時間反応させ、さらに 90 で 1 時間反応させた。

【0236】

次に、110 の減圧下で脱トルエンを行い、エポキシ樹脂組成物 (b) を得た。

エポキシ樹脂組成物 (b) の一部を、光硬化触媒の存在化に低温で速硬化させた。そのエポキシ樹脂組成物 (b) の硬化体の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定すると、平均粒子径 1.5 μm の微架橋型アクリルゴム微粒子 (S2) が均一に分散していた。なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子 (S2) 含有量は 37.9 質量% と判明した。

30

【0237】

また、エポキシ樹脂組成物 (b) を TBA にかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子 (S2) の軟化点温度は -49 を示した。

【0238】

(実施例 1)

エポキシ樹脂組成物 (a) の 56 部、エピクロン 830S の 24 部、微粒子な硫酸バリウムの 14.5 部、MU-120 の 3 部、KBM-403 の 2.4 部、トリレンジイソシアナートのジメチルアミン付加体の 0.09 部、DBU-オクチル酸塩の 0.01 部をダルトンミキサーで予備混合した。次いで、セラミック製の 3 本ロールで固体原料が 5 μm 以下になるまで混練し、その該混練物を真空脱泡処理して、2 液性のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P1 用の主剤液 (P1-主剤液) を得た。

40

【0239】

一方、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) の 76 部と微粒子な硫酸バリウムの 24 部からなる組成物をダルトンミキサーで予備混合した。次いで、セラミック製の 3 本ロールで固体原料が 5 μm 以下になるまで混練し、その該混練物を真空脱泡処理して、2 液性のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P1 用の硬

50

化剤液（P 1 - 硬化剤液）を得た。

【0240】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 1 は前記 P 1 - 主剤液の 10 部に対し前記 P 1 - 硬化剤液の 5 部の割合で混合した。プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 1 は 23 で 24 時間放置しても系全体の粘度変化はごくわずかな変動が観察されるのみで、スクリーン印刷作業適性が優れていることが判明した。

【0241】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 1 は、エポキシ樹脂の含有量が 39.22%、ゴム状ポリマー微粒子含有量が 14.15%、無機質充填剤含有量が 19.66%、シランカップリング剤含有量が 1.6%、硬化剤含有量が 25.3%、硬化促進剤含有量が 0.07% であった。

10

【0242】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 1 の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、B ステージ化後の粘度特性結果、透湿度特性結果、熱変形温度測定結果、遊離イオン濃度測定結果、Tピール接着試験結果などはそれぞれ表 1 に示した。

【0243】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 1 の 100 部に対し、太さ 5 μm のガラス短繊維スペーサーの 5 部を配合し、十分真空下に混合脱泡して得た組成物を得た。この組成物を、一対の基板の一方基板である、透明電極と配向膜処理されたポリエーテルスルホン製液晶基板（以下、ITO 基板という）に、1 基板当たり 1 インチサイズの上下左右各 1 セルの合計 4 セルからなるパターンで、シール剤が、幅約 0.5 mm、厚み約 20 ~ 22 μm となるようにスクリーン印刷した。その後、前記 ITO 基板を 90 熱風乾燥機で 15 分熱処理後に、前記一対の基板の他方基板である未処理の ITO 基板を乗せ、位置合わせ後に、その 3 ~ 5 枚葉を一括で、プレス圧 0.03 MPa / cm^2 、80 で 10 時間の多段熱プレス方式により加熱硬化・接着させた。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良個所やシールラインの乱れは 1 サンプルもなく、所望の液晶表示用セルが製造できた。

20

【0244】

次いで、得られた液晶表示セルの液晶表示機能の観察結果を合わせて表 1 に示した。また、得られた液晶表示セルを用いて行ったシール機能耐久性試験結果は表 1 に示した。

30

【0245】

（実施例 2）

変性ポリメルカプト誘導体の 84 部と微粒子な硫酸バリウムの 16 部とからなる硬化剤液組成物をプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 2 用の（P 2 - 硬化剤液）とした。

【0246】

一方、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 2 として、エポキシ樹脂組成物（b）の 69.5 部、エピクロン 830 S の 16 部、微粒子な硫酸バリウムの 10 部、MU-120 の 2 部、KBM-403 の 1.4 部、トリレンジイソシアナートのジメチルアミン付加体の 0.09 部、DBU-オクチル酸塩の 0.02 部とをダルトンミキサーで予備混合した。

40

【0247】

次いで、セラミック製の 3 本ロールで固体原料が 5 μm 以下になるまで混練し、その該混練物を真空脱泡処理して、2 液性のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 2 用の主剤液（P 2 - 主剤液）を得た。前記 P 2 - 主剤液の 10 部に対し前記 P 2 - 硬化剤液の 5 部の割合で混和させた。

【0248】

2 液性のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 2 は、23 で 24 時間放置しても系全体の粘度変化はごくわずかな変動が観察されるのみで、スクリーン印刷作業適性が優れていることが判明した。

50

【 0 2 4 9 】

なお、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 2 の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、B ステージ化後の粘度特性結果、透湿度特性結果、熱変形温度測定結果、遊離イオン濃度測定結果、T ピール接着試験結果などはそれぞれ表 1 に示した。

【 0 2 5 0 】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 2 の 1 0 0 部に対し、太さ 5 μm のガラス短繊維スペーサーの 5 部を配合し、十分真空下に混合脱泡して得た組成物を得た。この組成物を、一对の基板の一方基板である I T O 基板に、1 基板当り 1 インチサイズの上
10
下左右各 1 セルの合計 4 セルからなるパターンで、シール剤が、幅約 0 . 5 mm、厚み約 2 0 ~ 2 2 μm となるようにスクリーン印刷した。その後、前記 I T O 基板を、9 0 熱風乾燥機で 1 5 分熱処理後に、前記一对の基板の他方基板である未処理の I T O 基板を乗せ、位置合わせ後に、その 3 ~ 5 枚葉を一括で、プレス圧 0 . 0 3 M p a / c m ²、8 0 で 1 0 時間の多段熱プレス方式により加熱硬化・接着させた。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良個所やシールラインの乱れは 1 サンプルもなく、所望の液晶表示用セルが製造できた。

【 0 2 5 1 】

次いで、得られた液晶表示セルの液晶表示機能の観察結果を合わせて表 1 に示した。また、得られた液晶表示セルを用いて行ったシール機能耐久性試験結果は表 1 に示した。

【 0 2 5 2 】

(実施例 3)

エピクロン 8 3 0 S の 2 0 部にエポトート Y D C N - 7 0 2 の 1 1 部を溶解させた後、室温下にさらにエポキシ樹脂組成物 (a) の 3 0 部、S O - E 1 - 6 球状シリカの 3 0 部、無定形シリカである M U - 1 2 0 の 2 . 9 部、K B M - 4 0 3 の 4 部、およびトリシメチルアミノメチルフェノールオクチル酸塩の 0 . 1 部をダルトンミキサーで予備混合した。

【 0 2 5 3 】

次いで、セラミック製 3 本ロールにて固体原料が 5 μm 以下になるまで混練し、その該混練物を真空脱泡処理して、2 液性のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 3 用の主剤液 (P 3 - 主剤液) を得た。

【 0 2 5 4 】

一方、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトプロピオネート) の 6 6 部、球状シリカ S O - E 1 - 6 の 3 0 部、M U - 1 2 0 の 4 部をダルトンミキサーで予備混合した。

【 0 2 5 5 】

次いで、セラミック製の 3 本ロールにて固体原料が 5 μm 以下になるまで混練し、その該混練物を真空脱泡処理して、2 液性のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 3 用の硬化剤液 (P 3 - 硬化剤液) を得た。

【 0 2 5 6 】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 3 は、前記 P 3 - 主剤液の 1 0 部に対し前記 P 3 - 硬化剤液の 5 部の割合で混合して得た。プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 3 は 2 3 で 2 4 時間放置しても系全体の粘度変化はごくわずかの変動が観察されるのみで、スクリーン印刷作業適性が優れていることが判明した。

【 0 2 5 7 】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 3 は、エポキシ樹脂の含有量が 3 4 . 3 5 %、ゴム状ポリマー微粒子含有量が 7 . 5 8 %、無機質充填剤含有量が 3 3 . 3 %、シランカップリング剤含有量が 2 . 7 %、硬化剤含有量が 2 2 %、硬化促進剤含有量が 0 . 0 7 % であった。

【 0 2 5 8 】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物 P 3 の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、B ステージ化後の粘度特性結果、透湿度特性結果、熱変形温度測定結果、遊離
50

イオン濃度測定結果、Tピール接着試験結果などはそれぞれ表1に示した。

【0259】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物P3の100部に対し、太さ5 μ mのガラス短繊維スペーサーの5部を配合し、十分真空下に混合脱泡して組成物を得た。この組成物を、一対の基板の一方基板であるITO基板に、1基板当たり1インチサイズの上下左右各1セルの合計4セルからなるパターンで、シール剤が、幅約0.5mm、厚み約20~22 μ mとなるようにスクリーン印刷した。その後、前記ITO基板を、90 $^{\circ}$ 熱風乾燥機で15分熱処理後に、前記一対の基板の他方基板である未処理のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、その3~5枚葉を一括で、プレス圧0.03Mpa/cm²、80 $^{\circ}$ で10時間の多段熱プレス方式により加熱硬化・接着させた。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良個所やシールラインの乱れは1サンプルもなく、所望の液晶表示用セルが製造できた。

10

【0260】

次いで、得られた液晶表示セルの液晶表示機能の観察結果を合わせて表1に示した。また、得られた液晶表示セルを用いて行ったシール機能耐久性試験結果は表1に示した。

【0261】

(比較例1)

10倍量の60純水と混合分離抽出した水溶液のイオン伝導度が6.2mS/mで、かつGPCによる数平均分子量で約390の加水分解性塩素を高濃度で含有する液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂の30部と、10倍量の60純水と混合分離抽出した水溶液のイオン伝導度が3.7mS/mを示すエポキシ当量が260の加水分解塩素を高濃度で含有するポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの23.4部、微粒子な硫酸バリウムの45部、コロイダルシリカ紛であるエアロジル社製品「エアロジル380」の3部、KBM403の2.5部、およびDBU-オクチル酸塩の0.1部をダルトンミキサーで予備混合した。

20

【0262】

次に、3本ロールで固体原料が5 μ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して、2液性のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q1用の主剤液(Q1-主剤液)を得た。

【0263】

一方、3官能性メルカプト化合物として三井化学社製品「MR-7B」の65部、硫酸バリウムの30部及びエアロジル380の5部をダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 μ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して、2液性のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q1用の硬化剤液(Q1-硬化剤液)を得た。

30

【0264】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q1は、前記Q1-主剤液の10部に対し前記Q1-硬化剤液の5部の比率で混和して調製した。

【0265】

プラスチック製液晶表示セル用組成物Q1は、23 $^{\circ}$ で24時間放置しても系全体の粘度変化はごくわずかであり、スクリーン印刷作業適性に優れていた。

40

【0266】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q1は、エポキシ樹脂の含有量が32.94%、無機質充填剤含有量が43.67%、シランカップリング剤含有量が1.67%、硬化剤含有量が21.65%、硬化促進剤含有量が0.07%であった。

【0267】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q1の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、Bステージ化後の粘度特性結果、透湿度特性結果、熱変形温度測定結果、遊離イオン濃度測定結果、Tピール接着試験結果などはそれぞれ表1に示した。

【0268】

50

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q1の100部に対し、太さ5 μ mのガラス短繊維スペーサーの5部を配合し、真空下に十分混合脱泡処理して組成物を得た。

【0269】

この組成物を、一对の基板の一方基板であるITO基板に、1基板当たり1インチサイズの下左右各1セルの合計4セルからなるパターンで、シール剤が、幅約0.5mm、厚み約20~22 μ mとなるようにスクリーン印刷した。その後、前記ITO基板を、70 $^{\circ}$ C熱風乾燥器で15分処理後に、前記一对の基板の他方基板である未処理のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03Mpa/cm²、80 $^{\circ}$ Cで10時間の多段熱プレス方式により加熱硬化・接着させた。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルもなく、所望の液晶表示用セルが製造できることが判明した。

10

【0270】

次いで、得られた液晶表示セルの液晶表示機能の観察結果を合わせて表1に示した。また、得られた液晶表示セルを用いて行ったシール機能耐久性試験結果は表1に示した。

【0271】

(比較例2)

4官能性アミノエポキシ樹脂として東都化成製品「エポトートYH434」の23.5部をメチルカルビトール(別名;ジエチレングリコールモノメチルエーテル)の4.5部とを混和させた液28部と、エピクロン830Sの5.8部と、10倍量の純水と混合分離抽出した水溶液のイオン伝導度が0.5mS/mを示すミレックス3Lの29.3部をメチルカルビトールの11部に溶解して得た硬化剤溶液40.3部と、平均粒子径d⁵⁰が0.02 μ mの無定形アルミナの0.5部、無定形シリカMU-120の1.19部、アミキュアーPN-23の3.2部、DBN-オクチル酸塩の0.01部、KBM403の1部をダメトンミキサーにて予備混合した。

20

【0272】

次に、3本ロールで固体原料が5 μ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して、1液性溶剤型でありプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q2を得た。

【0273】

そのプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q2は、エポキシ樹脂の含有量が29.3%、無機質充填剤含有量が21.69%、シランカップリング剤含有量が1%、硬化剤含有量が32.5%、硬化促進剤含有量が0.01%、溶剤含有量15.5%であった。

30

【0274】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q2の貯蔵安定性試験結果、塗付作業性試験結果、Bステージ化後の粘度特性結果、透湿度特性結果、熱変形温度測定結果、遊離イオン濃度測定結果、Tピール接着試験結果などはそれぞれ表1に示した。

【0275】

プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物Q2の100部に対し、太さ5 μ mのガラス短繊維スペーサーの5部を配合し、真空下に十分混合脱泡処理して組成物を得た。

【0276】

40

この組成物をディスペンサーシリンジに詰め、一对の基板の一方基板であるITO基板に、1基板当たり1インチサイズの下左右各1セルの合計4セルからなるパターンで、シール剤が、幅約0.5mm、厚み約20~22 μ mとなるようにディスペンサー塗布した。その後、前記ITO基板を、60 $^{\circ}$ C熱風乾燥器で30分処理後に、前記一对の基板の他方基板である未処理のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03Mpa/cm²、70 $^{\circ}$ Cから120 $^{\circ}$ Cまで10分で昇温させ、トータル20分熱プレス板で仮接着させて後、引き続き、120 $^{\circ}$ C加熱オープン中に9時間投入して本硬化させる工程を経て、液晶表示セルを製造した。その結果、シール貫通泡の発生は、10の液晶表示セル中1~5の液晶表示セルで認められた。残りの液晶表示セルは、シールラインの乱れは認められるもののなんとか液晶表示セルとしての機能は保持できる程度にシール性が確保されてい

50

た。しかし、シール剤硬化体の弾性率が高すぎることから、得られたセルを1枚ずつ取り上げる際の基板変形時の接着追従性が低いことによる、ITO界面からの剥離現象が多く見られた。Tピール応力として50g程度の弱い応力を加えると容易に前記現象が多発することがわかった。

【0277】

すなわち、前記の現象が観察されるということは、得られるプラスチック性液晶表示セルの切断、洗浄、液晶注入作業、搬送、封入作業およびアッセンブリー処理の工程に際し、重大な支障をきたすことが容易に推察された。

【0278】

【表1】

項目	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
例番号					
プラスチック製液晶セル用シール剤組成物	P1	P2	P3	Q1	Q2
貯蔵安定性試験結果	○	○	○	○	○
塗布作業性試験結果	○	○	○	○	○
接合シール試験結果					
シールの乱れの有無	なし	なし	なし	なし	あり
貫通泡の発生の有無	なし	なし	なし	なし	あり
各種熱プレス適性	適す	適す	適す	適す	不適
透湿度特性結果	○	○	○	△	◎
Bステージ化物の50乃至100℃E型粘度特性	○	○	○	△	×(-)
硬化体の熱変形温度(℃)	34	23	75	5	125
硬化体の室温乃至80℃弾性率 Pa	3~5 ×10 ⁴	7~20 ×10 ³	1~5 ×10 ⁵	2~4 ×10 ³	3~7 ×10 ⁶
硬化体の吸水率 (%)	1.0	1.1	0.8	>10	0.7
[煮沸水30分浸漬法]					
遊離イオン濃度測定結果	○	○	○	×(+)	○
Tピール引き剥がし試験結果	◎	◎	○	◎	×
セルの非しみ出し性試験結果	○	○	○	○	測定不可
シール機能耐久性試験結果					
250時間経過後	◎	◎	◎	△	測定不可
500時間経過後	○	◎	◎	×	
1000時間経過後	△	○	◎	×	

【0279】

実施例1～実施例3で明らかな様に、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物で製造された液晶表示セルは、そのプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物自体のBステージ化組成物の50～100℃E型粘度特性で5～5000Pa・sにあること、そのプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物自体の硬化体の60℃透湿度が、200g/m²・24hrs未満にあること、熱変形温度が85℃未満にあること、硬化体の弾性率が0.5×10⁴Pa～1×10⁶Paの範囲にあること、10倍質量の60℃純水と混合抽出させて得られる水溶液のイオン伝導度が1mS/m以下にあることなどの機能を同時に併せ持っていた。その結果、得られる液晶表示セルのシール機能耐久性が1000時間を越えた。

【0280】

一方、比較例1では、プラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物の遊離イオン量が2mS/m以上であり、硬化体の吸水率が著しく高く、湿潤時に膨潤して表示品位を著しく損った。また、得られた液晶表示セルのシール機能耐久性試験の結果で250時間経過時点で表示機能の安定保持は困難であり、液晶表示セルの寿命は短命であった。

【 0 2 8 1 】

比較例 2 では、硬化体の弾性率が $2 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上と硬質であるため、プラスチック基板に対する接着追従性が欠如する結果として、プラスチック製液晶表示セルを安定的に製造することが困難であった。

【 0 2 8 2 】

すなわち、本発明のプラスチック製液晶表示セル用シール剤組成物を用いて製造されたプラスチック製液晶表示セルは、高温多湿環境下で長時間表示安定性が確保できることがわかる。

【 0 2 8 3 】

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。したがって前述の実施形態は、あらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は、請求の範囲に示すものであって、明細書本文にはなんら拘束されない。

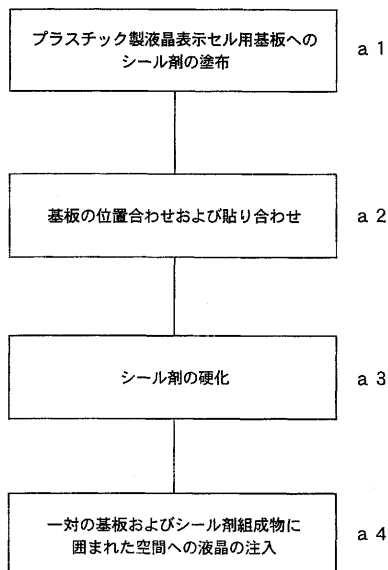
10

【 0 2 8 4 】

さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【 図 1 】

FIG. 1



フロントページの続き

(72)発明者 前田 直
千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 磯野 光司

(56)参考文献 特開平10-274775(JP,A)
特開平03-189623(JP,A)
特開平06-220305(JP,A)
特開平11-228938(JP,A)
特開2001-220499(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/1339